Einwirkung von trocknem Ammoniak auf wasserfreie Uranylsalze.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER UNIVERSITÄT ROSTOCK

VON

ALEXANDER VON UNRUH

AUS BERLIN.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Von der philosophischen Fakultät auf Antrag des Herrn Professor Dr. angenommen.

Rostock, den 09. Der Dekan:
Prof. Dr.

1909

Dem Andenken meines Vaters.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551526_0021

Einleitung.

Viele Metallsalze vereinigen sich, wenn sie mit Ammoniak zusammengebracht werden, direkt zu Verbindungen, in welchen Ammoniakradikale als positive Bestandteile enthalten sind. Diese Metallammoniumsalze weisen in ihrer Zusammensetzung bisweilen die Gruppencharaktere der Elemente durch Bildung analoger Verbindungen auf, oder sie zeigen charakteristische Eigentümlichkeiten einzelner Metalle. So zahlreich die bis jetzt bekannten Verbindungen derartiger Konstitution sind, so ist ihre Kenntnis doch noch lange nicht erschöpft. Dies gilt auch von den Ammoniumverbindungen des Urans, deren teilweisem Studium diese Arbeit gewidmet ist.

Das Uran gehört bekanntlich zu den Metallen, deren höhere Oxyde in chemischer Beziehung eine Mittelstufe zwischen Säure und Base bilden. Das Oxyd UO_2 und das entsprechende Hydroxyd $UO_2(OH)_2$ haben zwar einen vorherrschend basischen Charakter, vermögen aber auch mit Basen Uranate zu bilden. Die mit Säuren entstehenden Verbindungen sind die sogenannten Uranylsalze, in denen die Uranylgruppe UO_2 den Wasserstoff einer Säure vertritt und die Rolle eines zweiwertigen Radikals spielt. Die Uranate leiten sich von der Säure $H_2U_2O_7$ ab, welche man mit Diuransäure bezeichnet, weil sie der Dichromsäure und Dischwefelsäure analog zusammengesetzt ist.

Aus den wässrigen Lösungen der Uranylsalze läßt sich daher weder durch basische Metallhydroxyde noch durch Ammoniak das Uranylhydroxyd gewinnen, da selbst bei einem Überschuß des Uranylsalzes Uranate gebildet werden. Das Uranylhydrat entsteht zwar zunächst, geht aber unter Wasser-

abspaltung in die Uransäure über, die mit mehr Ammoniak das Ammoniumuranat bildet:

1) $2\,UO_2Cl_2 + 4\,NH_3 + 4\,H_2O = 4\,NH_4Cl + 2\,UO_2(OH)_2$
2) $2\,UO_2(OH)_2 = H_2U_2O_7 + H_2O$
3) $H_2U_2O_7 + 2\,NH_3 = (NH_4)_2U_2O_7$

$$2\,UO_2Cl_2 + 6\,NH_3 + 3\,H_2O = (NH_4)_2U_2O_7 + 4\,NH_4Cl.$$

Da die vorstehende Reaktion nur in Gegenwart von Wasser, bezw. mit wässrigem Ammoniak den angegebenen Verlauf nimmt, so besitzt die Frage, wie verläuft die Reaktion bei Abwesenheit von Wasser, speziell, wie verhalten sich wasserfreie Uranylsalze gegen trocknes Ammoniak, einiges Interesse.

In der Literatur fand ich hierfür nur ein Beispiel, nämlich für das Uranylchlorid, welches Regelsberger[1]) durch Ueberleiten von trocknem Chlorgas über glühendes Urandioxyd wasserfrei herstellte und dann mit Ammoniakgas zusammenbrachte. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß sich Uranylchlorid nicht wie die Chlorverbindung eines Säureradikals, sondern wie die eines positiven Restes verhält. Im ersten Falle hätte das Uranyldiamid entstehen müssen:

$$UO_2Cl_2 + 4\,NH_3 = UO_2(NH_2)_2 + 2\,NH_4Cl.$$

Die näheren Untersuchungen aber ergaben die Bildung eines Doppelsalzes, des Uranyldiammoniumchlorids:

$$UO_2Cl_2 + 2\,NH_3 = UO_2(NH_3Cl)_2.$$

Beim Glühen von Urandioxyd in einer Atmosphäre von trocknem Chlorgas erhält man hygroskopische, grünlichgelbe, leicht schmelzbare, fluoreszierende Nadeln von Uranylchlorid, die zur Trennung von unangegriffenem Uranoxydul in reinem Aether gelöst werden. Die entstandene Lösung von Uranylchlorid wird filtriert und im Vakuum bis zur Krystallisation eingedampft. Es bilden sich warzenförmig gruppierte, gelbe Nädelchen, die Krystalläther enthalten und von diesem nur unter tiefgehender Zersetzung vollständig getrennt werden können. In frischem Zustande ist die Zusammensetzung der

[1]) Regelsberger, Ann. d. Chem. 227, 119.
Dissertation des Verf. Würzburg 1883.

Verbindung $UO_2Cl_2 + 2C_4H_{10}O$. Selbst nach längerem Verweilen im Vakuum oder warmen getrockneten Luftstrom kann sie nur teilweise von Aether befreit werden; die Analyse liefert dann Resultate, die auf das Verhältnis $UO_2 : 2Cl$ zurückführbar sind, jedoch mit Aethergehalt.

Leitet man in die ätherische Lösung des Uranylchlorids trocknes Ammoniakgas, so scheidet sich unter Entfärbung der Lösung ein eigelber Niederschlag ab, der nach dem Trocknen die Zusammensetzung $UO_2(NH_3Cl)_2 + C_4H_{10}O$ hat. Läßt man ihn längere Zeit im Vakuum über Schwefelsäure verweilen, so verliert er fast sämtlichen Aether und liefert schließlich das annähernd reine Uranyldiammoniumchlorid. In einer Ammoniakatmosphäre entstehen aus dem ätherischen Uranylchlorid ammoniakreichere Verbindungen von der Zusammensetzung:

$$UO_2(NH_3)_3Cl_2 \text{ und } UO_2(NH_3)_4Cl_2.$$

Um nun zu erfahren, wie sich andere Uranylsalze unter denselben oder ähnlichen Bedingungen gegen Ammoniak verhalten, versuchte ich zunächst einige derselben wasserfrei darzustellen und dann trocknes Ammoniak auf sie wirken zu lassen.

Experimenteller Teil.

A. Die Einwirkung von Ammoniak auf wasserfreies Uranylnitrat.

1. Darstellung des wasserfreien Uranylnitrats.

a) Da ich einen größeren Vorrat von chemisch reinem Uranylnitrat von Merck in Darmstadt zur Verfügung hatte, machte ich mir zunächst dessen Befreiung von Krystallwasser zur Aufgabe.

Durch mehrstündiges Erwärmen auf 200° hinterblieb ein gelbes Pulver von der Zusammensetzung $UO_2(NO_3)_2 + 3H_2O$, während eine Erhöhung der Temperatur zunächst eine allmähliche und bei 250°—300° eine vollständige Zersetzung unter Bildung des orangeroten Trioxyds verursachte. Da ich auf diese Weise zu keinem befriedigenden Resultat gelangen konnte, ließ ich das Salz über Schwefelsäure vierzehn Tage lang im Vakuum stehen und erhielt ein Produkt, das noch durch geringe Mengen von Wasser verunreinigt war. Um auch diese zu beseitigen, wurde das gelbe Pulver in reinem Aether gelöst und Natrium in kleinen Stücken unter Umschütteln hinzugefügt, wodurch der ätherischen Lösung das Wasser unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Natriumhydroxyd entzogen wurde. Letzteres bewirkte wiederum eine Entstehung von Uranat unter geringem Verlust von Uranylnitrat:

$$6\,Na + 6\,H_2O = 6\,NaOH + 6\,H$$

$$6\,NaOH + 2\,UO_2(NO_3)_2 = Na_2U_2O_7 + 4\,NaNO_3 + 3\,H_2O.$$

$$\overline{6\,Na + 2\,UO_2(NO_3)_2 + 3\,H_2O = Na_2U_2O_7 + 4\,NaNO_3 + 6\,H}$$

Diese Operation ließ sich am besten in einem Erlenmeyerkolben bei aufgesetztem Chlorcalciumrohr ausführen. Sobald die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte, wurde die nun wasserfreie Lösung schnell durch ein Faltenfilter gegossen und im trocknen Luftstrom bis zur Krystallisation eingedunstet. Es bildeten sich schön gelbgrün gefärbte, strahlenförmig gruppierte Nadeln, deren Analyse nach dem Trocknen dem ätherischeu Uranylchlorid entsprechend die Zusammensetzung:

$$UO_2(NO_3)_2 + 2C_4H_{10}O$$

ergab.

Analyse des frischen Präparats:

I 0,2468 g Substanz lieferten 0,1223 g UO_2 und 0,0565 g NO_3
II 0,2657 g „ „ 0,1325 g UO_2 „ 0,0609 g NO_3

Berechnet für $UO_2(NO_3)_2 + 2C_4H_{10}O$			Gefunden		
	Molekularg.	Prozente	I	II	Mittel
UO_2	271,5	49,95	49,76	49,87	49,92
$(NO_3)_2$	124	22,82	22,89	22,92	22,81
Verluste $2C_4H_{10}O$	148	27,23	—	—	27,27
Sa.	543,5	100,00	—	—	100,00

30 g krystallisiertes Uranylnitrat lieferten auf diese Weise 25 g ätherisches Uranylnitrat.

b) Sehr befriedigende Resultate lieferte das wasserfreie Uranylnitrat von C. A. F. Kahlbaum. Dieses wurde längere Zeit im Vakuum über Schwefelsäure gehalten und dann in Aether gelöst. Nach der Filtration von geringen Verunreinigungen behandelte ich die Lösung wie bei a) mit metallischem Natrium, bis die Wasserstoffentwicklung eben beendigt war. Es entstanden auch hier wieder die charakteristischen, nadelförmigen, strahlenförmig gruppierten Nadeln des krystalläther-haltigen Uranylnitrats. Die Analyse des frischen Präparats ergab folgendes:

I. 0,2653 g Substanz lieferten 0,1324 g UO_2 und 0,0605 g NO_3
II. 0,2375 g „ „ 0,1185 g UO_2 „ 0,05421 g NO_3

Berechnet für $UO_2(NO_3)_2 + 2C_4H_{10}O$			Gefunden		
	Molekul.	Prozente	I	II	Mittel
UO_2	271,5	49,95	49,91	49,89	49,90
$(NO_3)_2$	124	22,82	22,83	22,82	22,82
Verlust $2C_4H_{10}O$	148	27,23	—	—	27,28
Sa.	543,5	—	—	—	100,00

Die Ausbeute von 20 g des Kahlbaumschen Präparats betrug 25– 26 g ätherisches Uranylnitrat.

c) Da ich die in a) und b) erhaltenen Produkte durch Natrium von dem Rest des Wassers, allerdings unter Verlust von Uranylsalz, befreien konnte, versuchte ich durch bloßes Lösen des Uranylnitrats in Aether und hinterher durch Behandlung mit Natrium das ätherische, wasserfreie, salpetersaure Uranyl herzustellen. Beim Auflösen des krystallisierten Uranylnitrats in Aether setzte sich das Krystallwasser in Form einer konzentrierten Uranylsalzlösung am Boden des Gefäßes ab, während die Hauptmenge des Salzes von dem darüberstehenden Aether gelöst wurde. Diese ätherische Uranylnitratlösung wurde nach vorsichtigem Dekantieren von der unteren, wässrigen Schicht im Vakuum oder trocknen Luftstrom zum Verdunsten gebracht und lieferte eine kristallinische, gelbgrüne, fluoreszierende Masse, die außer Krystalläther auch Krystallwasser enthielt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $UO_2(NO_3)_2 + 3H_2O + C_4H_{10}O$, also eine Verbindung, in der drei Moleküle Krystallwasser durch ein Molekül Krystalläther ersetzt waren:

I. 0,2315 g Substanz ergaben 0,1200 g UO_2 und 0,05483 g NO_3.
II. 0,2170 g „ „ 0,1124 g UO_2 „ 0,05153 g NO_3.
III. 0,2853 g „ „ 0,0400 g Aether.

Berechnet für $UO_2(NO_3)_2 + H_2O + C_4H_{10}O$			Gefunden			
	Molekularg.	Prozente	I	II	III	Mittel
UO_2	271,5	51,86	51,84	51,80	—	51,82
$(NO_3)_2$	124,0	23,69	23,71	23,73	—	23,72
$3\ P_2O$	54,0	10,32	—	—	—	10,44
Verlust						
$C_4H_{10}O$	74,0	14,13	—	—	14,02	14,02
Sa.	523,5	100,00				100,00

Die Bestimmung des Aethers bei III geschah in der Weise, daß eine abgewogene Menge der Substanz im trocknen Luftstrom möglichst von Aether befreit, und das ätherfreie Produkt abermals gewogen wurde. Die Differenz beider Wägungen ergab den Aethergehalt. Mit dem Aether verlor die Masse ihr krystallinisches Gefüge und zerfiel in ein amorphes, gelbes Pulver von der Zusammensetzung $UO_2(NO_3)_2 + 3\ H_2O$, dieselbe Verbindung, die ich auch durch längeres Erhitzen des kristallisierten Salzes auf 200° erhalten hatte.

Um nun das noch übrige Wasser zu entfernen, versuchte ich durch Behandlung der ätherischen Lösung mit wasserentziehenden Mitteln zum Ziele zu gelangen. Da ich bisher mit Natrium gute Resultate erhalten hatte, nahm ich es auch hier zu Hilfe. Zu diesem Zweck wurde abermals krystallinisches Uranylnitrat im Aether gelöst und zu der dekantierten, ätherischen Lösung metallisches Natrium im Erlenmeyerkolben unter aufgesetztem Chlorcaliumrohr in kleinen Stücken gefügt. Doch schon nach einigen Stunden fand vollkommene Entfärbung der Lösung statt, da das gesamte Uranylnitrat, bevor es wasserfrei wurde, in das Natriumuranat übergegangen war. Unter Zuhilfenahme der Gleichung:

$$6\ Na + 2\ UO_2(NO_3)_2 + 3\ H_2O = Na_2U_2O_7 + 4\ NaNO_3 + 6\ H$$

ließ sich diese Erscheinung leicht erklären. Hiernach müßten zwei Moleküle Uranylnitrat mit drei Molekülen Wasser Natrium-

uranat bilden. Da nun in der ätherischen Lösung auf ein Molekül Uranylnitrat drei Moleküle Wasser kamen. so waren noch drei Moleküle Wasser im Ueberschuß vorhanden, die denn auch vor dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung sämtliches Uranylsalz in das Natriumuranat überführten.

d) Auch die Verwendung von gebranntem Kalk statt des Natriums nach c) führte zu negativen Resultaten. Das Endprodukt war eine Verbindung, die noch $2^1/_2$ Moleküle Krystallwasser und geringe Verunreinigungen an Kalk aufwies. Auch hier ging das gesamte Uranylnitrat in das Uranat über, da der Kalk unter Wasseraufnahme in Calciumhydroxyd verwandelt wurde und dann auf das Uranylsalz unter Bildung des Uranats und Wasserabspaltung wirkte.

$$2\ UO_2(NO_3)_2 + 3\ Ca(OH)_2 = CaU_2O_7 + Ca(UO_3)_2 + 3\ H_2O.$$

e) Zu der ätherischen Lösung der Verbindung $UO_2(NO_3)_2 + 3\ H_2O$ wurde trocknes Chlorcalium gegeben und damit mehrere Stunden kräftig durchgeschüttelt. Das Filtrat enthielt noch geringe Mengen von Wasser und Spuren von Calciumchlorid, die der Lösung durch Behandlung mit Natrium wie früher entzogen wurden. Das Chlorcalcium wirkte hierbei als mechanisches Trockenmittel und blieb chemisch unverändert bei diesem Vorgang. Nach dem Durchschütteln entsprach die Verbindung der Zusammensetzung $UO_2(NO_3)_2 + H_2O$ mit geringem Calciumgehalt. Ich filtrierte die Lösung, setzte im Erlenmeyerkolben bei aufgesetztem Chlorcalciumrohr metallisches Natrium hinzu und ließ unter zeitweiligem Umschütteln stehen, bis die Wasserstoffentwicklung eben aufgehört hatte. Ein großer Teil des Uranylnitrats ging hierbei in das Uranat über, so daß 30 g krystallisiertes Uranylnitrat nur 10—12 g wasserfreies, ätherisches Salz lieferten. Die Verunreinigungen am Chlorcalcium verschwanden, da dieses in Aether unlöslich ist, mit dem Wasser. Die Analyse der getrockneten Krystallnadeln ergab sehr gute Resultate:

I. 0,2469 g Substanz lieferten 0,1232 g UO_2 und 0,05652 g NO_3.
II. 0,2375 g „ „ 0,1184 g UO_2 „ 0,05421 g NO_3.

Berechnet für $UO_2(NO_3)_2 + 2\,C_4H_{10}O$			Gefunden		
	Molekul.	Prozente	I	II	Mittel
UO_2	271,5	49,95	49,89	49,86	49,88
$(NO_3)_2$	124,0	22,82	22,89	22,83	22,85
Verlust $2\,C_4H_{10}O$	148,0	27,23	—	—	—
Sa.	543,5	100,00			100,00

f) Die ätherische Lösung von $UO_2(NO_3)_2 + 3\,H_2O$ wurde mit wasserfreiem Kupfersulfat tüchtig durchgeschüttelt und filtriert. Das Filtrat wurde auf gleiche Weise behandelt, und diese Manipulation noch zwei- oder dreimal wiederholt. Die Lösung enthielt dann nur noch geringe Mengen von Wasser, deren Vernichtung mittelst Natrium geschah. Aus der dann im Vakuum oder trocknen Luftstrom eingeengten Lösung krystallisierte das ätherische Uranylnitrat in kleinen, in warzenförmigen Gruppen angeordneten Nädelchen.

Analyse des Präparats.

I. 0,2321 g Substanz ergaben 0,1152 g UO_2 und 0,05262 g NO_3.
II. 0,2156 g „ „ 0,1072 g UO_2 „ 0,04925 g NO_3.

Berechnet für $UO_2(NO_3)_2 + 2\,C_4H_{10}O$			Gefunden		
	Molekul.	Prozente	I	II	Mittel
UO_2	271,5	49,95	49,63	49,72	49,68
$(NO_3)_2$	124,0	22,82	22,67	22,85	22,76
Verlust $2\,C_4H_{10}O$	148,0	27,23	27,70	27,43	27,56
Sa.	543,5	100,00	100,00	100,00	100,00

Das nach a, b, c oder e dargestellte ätherische Uranylnitrat ließ sich von dem Aether nicht ohne tief gehende Zersetzung trennen. Bei längerem Verweilen im Vakuum ging ein großer Teil verloren, und das Präparat lieferte dann

Resultate, die auf das Verhältnis $UO_2 : 2\,NO_3$ zurückführbar waren, doch mit Aethergehalt.

Analyse des so behandelten Präparats:

I. 0,5012 g Substanz lieferten 0,2686 g UO_2.
II. 0,2131 g „ „ 0,05167 g NO_3.

	Molekularg.	Prozente	Atomquotient	Atomzahlen
UO_2	271,5	53,59	0,197	1,00
$(NO_3)_2$	62,0	24,48	0,395	2,00
Verlust				
$2\,C_4H_{10}O$	74,0	22.93	0,309	1,49
Sa.		100,00		

Ließ ich bei 100° längere Zeit einen trockenen Luftstrom über die Verbindung streichen, so erhielt ich ein Präparat mit nur geringen Mengen Aether. Seine Analyse ergab folgendes:

I. 0,4968 g Substanz lieferten 0,3117 g UO_2.
II. 0,2212 g „ „ 0,06333 g NO_3.

Gefunden

	Molekulargew.	Prozente	Atomquotienten	Atomzahlen
UO_2	271,5	62,75	0,231	1,00
$(NO_3)_2$	62,0	28,63	0,461	1,99
Verlust				
$C_4H_{10}O$	74,0	8,62	0,116	0,49
		100,00		

g) Eine vollkommen wasserfreie Lösung von Uranylnitrat erhielt ich ferner sehr leicht auf folgende Weise:

20 g Uranylnitrat wurden in Amylalkohol gelöst. Die Lösung wurde von dem am Boden sich absetzenden Krystallwasser vorsichtig dekantiert und bis zum Sieden erhitzt. Es entstand so eine wasserfreie Lösung von Uranylnitrat, aus der

jedoch das reine Salz weder durch Eindampfen noch durch Evakuieren abgeschieden werden konnte. Beim Eindampfen im Oelbade fand bei starker Konzentration eine plötzliche Oxydation des Amylalkohols zu Valeriansäure statt, wobei sich das Uranylnitrat in das Oxyd U_3O_8 und Stickstoffdioxyd zerlegte. Einen Teil der durch kurzes Erhitzen bis zum Sieden wasserfrei erhaltenen Lösung ließ ich beinahe ein halbes Jahr lang unter zeitweiligem Evakuieren im luftverdünnten Raume. Die sich dunkel färbende Schwefelsäure wurde von Zeit zu Zeit erneuert. Auch hier fand bei genügender Einengung eine Zersetzung unter Abscheidung des gelben Oxyds U_3O_8 statt. In beiden Fällen wurde der Amylalkohol zu Valeriansäure oxydiert:

$$\text{I. } 2\,C_5H_{11}\cdot OH + 3\,UO_2(NO_3)_2 = 2\,C_5H_{10}O_2 + U_3O_8 + 4\,H_2O + 6\,NO_2.$$

$$\text{II. } C_5H_{11}\cdot OH + 2\,UO_2(NO_3)_2 = C_5H_{10}O_2 + 2\,UO_3 + H_2O + 4\,NO_2.$$

2. Die Einwirkung von Ammoniak auf wasserfreies Uranylnitrat.

a) Durch die ätherische Lösung des wasserfreien Uranylnitrats ließ ich bis zur vollkommenen Entfärbung der Flüssigkeit einen Strom von Ammoniakgas streichen. Es fiel ein eigelber, voluminöser Niederschlag aus, der unter Abschluß feuchter Luft filtriert und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurde. Das Präparat zerfiel dabei in ein eigelbes Pulver, das noch Aether enthielt. Die Analyse der frischen Substanz ergab die Zusammensetzung

$$UO_2(NH_3)_2(NO_3)_2 + C_4H_{10}O.$$

I.	0,5231 g	Substanz lieferten	0,2815	g UO_2	und 0,0345 g	NH_3.
II.	0,4731 g	„ „	0,2544	g UO_2	„ 0,0311 g	NH_3.
III.	0,5512 g	„ „	0,2965	g UO_2	„ 0,0370 g	NH_3.
VI.	0,2215 g	„ „	0,05461 g NO_3.			
V.	0,2137 g	„ „	0,05269 g NO_3.			

	Berechnet für $UO_2(NH_3)_2(NO_3)_2 + C_4H_{10}O$		Gefunden					
	Molekul.	Prozente	I	II	III	IV	V	Mittel
UO_2	271,5	53,92	53,81	53,77	53,76	—	—	53,79
$(NH_3)_2$	34,0	6,75	6,60	6,58	6,64	—	—	6,62
$(NO_3)_2$	124,0	24,63	—	—	—	24,66	24,79	24,72
$C_4H_{10}O$ Verlust	74,0	14,70	—	—	—	—	—	14,87
Sa.	503,5	100,00						100,00

Der Niederschlag bestand also aus ätherhaltigem Uranyldiammoniumnitrat, das bei längerem Verweilen im Vakuum fast sämtlichen Aether verlor und schließlich das nahezu reine Präparat lieferte. Es ergaben dann:

I. 0,5635 g Substanz 0,3554 g UO_2 und 0,0444 g NH_3.
II. 0,6007 g „ 0,3789 g UO_2 „ 0,0470 g NH_3.
III. 0,5748 g „ 0,3625 g UO_2 „ 0,0445 g NH_3.
IV. 0,2411 g „ 0,06967 g NO_3.
V. 0,2121 g „ 0,06128 g NO_3.

	Berechnet für $UO_2(NH_3)_2(NO_3)_2$		Gefunden					
	Molekularg.	Prozente	I	II	III	IV	V	Mittel
UO_2	271,5	63,32	63,07	63,07	63,06	—	—	63,07
$(NH_3)_2$	34	7,91	7,87	7,82	7,74	—	—	7,82
$(NO_3)_2$	124	28,87	—	—	—	28,89	28,90	28,90
Sa.	429,5							99,79

b) In die durch Erhitzen bis zum Sieden wasserfrei erhaltene Lösung von Uranylnitrat in Amylalkohol wurde ein Strom von trockenem Ammoniakgas bis zur Entfärbung geleitet. Sämtliches Uran fiel als flockiger, voluminöser, eigelber Niederschlag aus, der unter Abschluß feuchter Luft abgesaugt, auf einer Tonplatte ausgebreitet und zum Trocknen ins Vakuum

über Schwefelsäure gebracht wurde. Nach drei Tagen war der eigelbe Kuchen in ein amorphes Pulver zerfallen, dessen Analyse ihn als Uranyldiammoniumnitrat identifizierte, doch durch bedeutende Mengen von Amylalkohol verunreinigt:

I. 0,5937 g Substanz ergaben 0,3381 g UO_2 und 0,0421 g NH_3,
II. 0,4536 g „ „ 0,2590 g UO_2 „ 0,0321 g NH_3.
III. 0,2531 g „ „ 0,06596 g NO_3.
IV. 0,2312 g „ „ 0,06025 g NO_3.

	Molekul.-gewicht	Gefunden I	II	III	IV	Mittel	Atom-quotienten	Atom-zahlen
UO_2	271,5	56,95	57,09	—	—	57,02	0,210	1
NH_3	17	7,09	7,08	—	—	7,09	0,419	1,99
NO_3	62			26,08	26,05	26,06	0,420	2
Verlust $C_5H_{11}OH$	88	—	—	—	—	9,83	0,112	0,53
Sa.						100,00		

Das Präparat ließ ich unter häufigem Erakuieren und Erneuern der Schwefelsäure zwei Monate lang im luftverdünnten Raume stehen. Ab uud zu unterwarf ich eine Probe davon einer Analyse. Die Zunahme an Uranoxydulprozenten zeigte das allmähliche Verschwinden des Amylalkohols an, der sich schließlich fast vollständig aus dem Uranyldiammoniumnitrat entfernen ließ. Die Analyse ergab dann folgende Resultate:

I. 0,5391 g Substanz lieferten 0,3399 g UO_2 und 0,0422 g NH_3.
II. 0,4855 g „ „ 0,3065 g UO_2 „ 0,0382 g NH_3.
III. 0,6108 g „ „ 0,3859 g UO_2 „ 0,0481 g NH_3.
IV. 0,2563 g „ „ 0,07421 g NO_3.
V. 0,2366 g „ „ 0,06861 g NO_3.
VI. 0,2115 g „ „ 0,06109 g NO_3.

	Berechnet für $UO_2(NH_3)_2(NO_3)_2$		Gefunden						
	Molek.-gewicht	Prozente	I	II	III	IV	V	VI	Mittel
UO_2	271,5	63,21	63,05	63,13	63,18	—	—	—	63,12
$(NH_3)_2$	124	28,87	—	—	—	28,95	28,99	28,88	28,94
$(NO_3)_2$	34	7,92	7,83	7,86	7,87	—	—	—	7,85
Sa.	429,5	100,00							99,91

Eine schnellere Methode zur Gewinnung des reinen Uranyldiammoniumnitrats aus der amylalkoholischen Lösung ergab sich dadurch, daß ich den Niederschlag nach dem Absaugen mit Aether nachwusch. Das Präparat konnte auf diese Weise leicht von Amylalkohol befreit werden, da dieser in Aether leicht löslich ist. Durch längeres Verweilen im Vakuum wurde schließlich auch der Aether der Verbindung entzogen, die nun aus dem fast reinen Uranyldiammoniumnitrat bestand:

I. 0,5761 g Substanz ergaben 0,3621 g UO_2 und 0,0452 g NH_3.
II. 0,4823 g „ „ 0,3032 g UO_2 „ 0,0380 g NH^3.
III. 0,2231 g „ „ 0,06441 g NO_3.
IV. 0,2445 g „ „ 0,07051 g NO_3.

	Berechnet für $UO_2(NH_3)_2(NO_3)_2$		Gefunden				
	Molekul.	Prozente	I	II	III	IV	Mittel
UO_2	271,5	63,21	62,84	62,86	—	—	62,85
(NH_3)	34	7,92	7,84	7,87	—	—	7,86
$(NO_3)_2$	124	28,87	—	—	28,86	28,84	28,85
Sa.	429,5	100,00					99,56

c) Wie viele andere Salze, so vermag auch das Uranylnitrat in trocknem Zustande mehr Ammoniakmoleküle zu binden als in Lösung. Ließ ich das wasserfreie Uranylnitrat längere Zeit in einer Ammoniakatmosphäre verweilen, so bildeten sich Produkte, die mehr Ammoniakmoleküle enthielten als das Uranyldiammoniumnitrat. Wie Regelsberger[1]) bei der

[1]) Regelsberger, Ann. d. Chem. 227, 126.

Darstellung des Uranyltriammoniumchlorids ließ ich über in Porzellanschiffchen abgewogenes, ätherisches Uranylnitrat einen Strom von trocknem Ammoniakgas streichen. Sofort verfärbte sich die Masse, und die Krystallnadeln zerfielen in ein gelbes Pulver. Nach längerer Zeit wurde das Gelb immer lebhafter und dunkler und schließlich orangefarben. Ich ließ die Substanz so lange in der Ammoniakatmosphäre, bis im geschlossenen Gefäß Gewichtskonstans eintrat. Behufs Ermittelung ihrer Zusammensetzung brachte ich sie kurze Zeit über Schwefelsäure in den Exsiccator, bis sich der Geruch nach Ammoniak eben verloren hatte. Die Analyse ergab dann mehr wie drei und weniger wie vier Moleküle Ammoniak. Es lag daher die Wahrscheinlichkeit der Entstehung eines Gemisches von Uranyltriammoniumnitrat und Uranyltetraammoniumnitrat vor. Die reine Triammoniumverbindung erhielt ich aus dem eben erhaltenen Präparat nach einigem Stehen im geschlossenen Gefäß. Das Tetraammoniumsalz ging unter Ammoniakverlust, wie sich am Geruch deutlich erkennen ließ, allmählich in das Uranyltriammoniumnitrat über. Die Analyse bewies, daß auch dieses Produkt ätherhaltig war und der Zusammensetzung $UO_2(NH_3)_3(NO_3)_2 + C_4H_{10}O$ entsprach:

I. 0,5176 g Substanz ergaben 0,2689 g UO_2 und 0,0503 g NH_3.
II. 0,4978 g „ „ 0,2586 g UO_2 „ 0,0482 g NH_3.
III. 0,2513 g „ „ 0,05983 g NO_3.
IV. 0,2125 g „ „ 0,05053 g NO_3.

Berechnet für $UO_2(NH_3)_2(NO_3)_2 + C_4H_{10}O$			Gefunden				
	Molekul.	Prozente	I	II	III	IV	Mittel
UO_2	271,5	52,16	51,95	51,96	—	—	51,96
$(NH_3)_2$	51	9,80	9,72	9,68	—	—	9,70
$(NO_3)_2$	124	23,82	—	—	23,80	23,77	23,79
Verlust $C_4H_{10}O$	74	14,22	—	—	—	—	14,55
Sa.	520,5	100,00					100,00

Das aus der ätherischen Lösung des Uranylnitrats erhaltene Uranyldiammoniumnitrat lieferte in einer Ammoniakatmosphäre die Triammoniumverbindung. Das orangegelbe Produkt wurde bis zur Gewichtskonstans und bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs im Schwefelsäureexsiccator gehalten. Die ziemlich beständige Verbindung hielt sich im geschlossenen Gefäß lange Zeit unverändert und enthielt ebenfalls Aether, wie aus nachfolgender Analyse ersichtlich:

I. 0,5013 g Substanz ergaben 0,2715 g UO_2 und 0,0503 g NH_3,
II. 0,5212 g „ „ 0,2825 g UO_2 „ 0,0527 g NH_3.
III. 0,2203 g „ „ 0,05488 g NO_3.
IV. 0,2412 g „ „ 0,06003 g NO_3.

	Molekul.-gewicht	Gefunden I	II	III	IV	Mittel	Atom-quotienten	Atom-zahlen
UO_2	271,5	54,16	54,20	—	—	54,18	0,200	1,00
NH_3	17	10,04	10,11	—	—	10,08	0,593	2,96
NO_3	62	—	—	24,91	24,89	24,90	0,390	1,95
Verlust $C_4H_{10}O$	74	—	—	—	—	10,84	0,146	0,73

Durch Behandlung des ätherischen Uranylnitrats oder des Uranyldiammoniumnitrats mit flüssigem Ammoniak im Weinholdschen Gefäß gelang es mir das Uranyltetraammoniumnitrat rein darzustellen. Das Produkt, ein tief orangerotes, amorphes Pulver, zersetzte sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und ging unter Ammoniakentwickelung zum Teil in die Triammoniumverbindung über. Eine geringe Temperaturerhöhung bis kurz über 20° bewirkte eine so heftige Zersetzung, daß der eingeschliffene Stopfen des Wägegläschens, in dem das Präparat aufbewahrt wurde, durch die Ammoniakentwickelung und ziemlicher Vehemens emporgeschleudert wurde. Ein Arbeiten damit war daher nur bei Temperaturen unter 5° möglich, bei denen eine Zersetzung nicht zu be-

fürchten war. So wurden die Analysen dieser und aller folgenden Tetraammoniumverbindungen im Winter in einem Zimmer bei offenem Fenster vorgenommen. Zur Ermittelung der Zusammensetzung ließ ich das Produkt so lange im Schwefelsäureexsiccator bei vorerwähnter Temperatur stehen, bis die Wägungen im geschlossenen Gefäß konstant waren. Die Analyse des frischen Präparats ergab folgendes:

I. 0,5513 g Substanz lieferten 0,2897 g UO_2 und 0,4147 g Platin = 0,0723 g NH_3.
II. 0,5404 g „ „ 0,2840 g UO_2 und 0,4055 g Platin = 0,0707 g NH_3.
III. 0,2525 g „ „ 0,06095 g NO_3.
IV. 0,2397 g „ „ 0,05798 g NO_3.

	Molekul.-gewichte	Gefunden I	II	III	IV	Mittel	Atom-quotienten	Atom-zahlen
UO_2	271,5	52,55	52,51	–	—	52,53	0,194	1,00
NH_3	17	13,11	13,09	—	—	13,10	0,771	3,98
NO_2	62	—	—	24,14	24,19	24,16	0,390	2,01
Verlust $C_4H_{10}O$	74	—	—	—	—	10,21	0,136	0,7
Sa.	424,5					100,00		

Es enthielt also auch diese Verbindung noch beträchtliche Mengen Aether.

B. Darstellung des wasserfreien Uranylchlorids auf nassem Wege und sein Verhalten gegen Ammoniak.

1. Darstellung des wasserfreien Uranylchlorids auf nassem Wege.

20 g Uranylacetat von Merck wurden in einer Porzellanschale zuerst einige Male mit Salzsäure, bis alle Essigsäure verjagt war, und hinterher 4—6mal zur Trennung von über-

schüssiger Chlorwasserstoffsäure mit Wasser auf ein kleines Volumen eingedampft. Im Vakuum lieferte die Lösung schon nach kurzer Zeit gelbgrüne, fluoreszierende, tafelförmige Krystalle von Uranylchlorid, die in Amylalkohol gelöst und durch Erhitzen bis zum Sieden vollständig von Wasser befreit wurden.

2. Verhalten der wasserfreien Lösung von Uranylchlorid gegen Ammoniak.

In die so erhaltene wasserfreie, amylalkoholische Lösung von Uranylchlorid wurde nun ein Strom trocknen Ammoniakgases bis zur Entfärbung geleitet, der die Füllung eines gelben, voluminösen Niederschlages bewirkte. Dieser wurde unter Abschluß feuchter Luft abgesaugt und durch Nachwaschen mit reinem Aether von Amylalkohol vollständig befreit. Die Analyse des ätherhaltigen Produktes ergab nach dem Trocknen im Vakuum oder trocknen Luftstrom folgende Resultate:

I. 0,5423 g Substanz lieferten 0,3261 g UO_2 und 0,0850 g Cl.
II. 0,5061 g „ „ 0,3044 g UO_2 „ 0,0792 g Cl.
III. 0,5124 g „ „ 0,2191 g Pt „ 0,0382 g NH_3.
IV. 0,5503 g „ „ 0,2363 g Pt „ 0,0412 g NH_3.

	Berechnet für $UO_2(NH_3)_2Cl_2 + C_4H_{10}O$		Gefunden				
	Molekularg.	Prozente	I	II	III	IV	Mittel
UO_2	271,5	60,28	60,13	60,15	—	—	60,14
Cl_2	71	15,76	15,61	15,65	—	—	15,63
$(NH_3)_2$	34	7,54	—	—	7,46	7,49	7,48
Verlust $C_4H_{10}O$	74	16,24	—	—	—	—	16,75
Sa.	450,5	100,00					100,00

Es war demnach die Zusammensetzung des Präparats $UO_2(NH_3Cl)_2 + C_4H_{10}O$, also dieselbe Verbindung entstanden, die Regelsberger[1]) aus der ätherischen Lösung des Uranylchlorids mit Ammoniak erhalten hatte.

[1]) Regelsberger, Ann d. Chem. 227, 119.

3. Darstellung des Uranyltetraammonchlorids.

Da es Regelsberger[1]) nicht gelungen war, das reine Uranyltetraammoniumchlorid, sondern nur ein Gemisch der Tri- und Tetraammonverbindung zu erhalten, versuchte ich das Salz auf demselben Wege wie die entsprechende salpetersäure Verbindung darzustellen. Zu dem Ende wurde das nach Regelsberger[2]) hergestellte, zur Entfernung des Aethers längere Zeit im Vakuum aufbewahrte Uranylchlorid im Weinholdschen Gefäß mit flüssigem Ammoniak übergossen und nach dessen Entfernung durch Abgießen in einem Wägegläschen bei 5° aufgehoben. Nach dem Entweichen des überschüssigen Ammoniaks bildete das Präparat ein tief orangerotes, amorphes Pulver, das schon bei 10° anfing, sich unter Ammoniakentwickelung und Aufhellen der Farbe zu zersetzen. Die Analyse wurde daher wieder bei 5° und tieferen Temperaturen vorgenommen und ergab die Zusammensetzung $UO_2(NH_3)_4Cl_2$ mit geringem Aethergehalt:

I. 0,5154 g Substanz lieferten 0,3259 g UO_2 und 0,0851 g Cl.
II. 0,5003 g „ „ 0,3161 g UO_2 „ 0,0828 g Cl.
III. 0,5661 g „ „ 0,5127 g Pl = 0,0894 g NH_3.
IV. 0,5280 g „ „ 0,4789 g Pl = 0,0835 g NH_3.

	Molekul.	Gefunden				Mittel	Atom-quotienten	Atom-zahlen
		I	II	III	IV			
UO_2	271,5	63,24	63,18	—	—	63,21	0,233	1
Cl	35,5	16,51	16,55	—	—	16,53	0,466	2
NH_3	17	-	—	15,79	15,81	15,80	0,929	3,98
Verlust Aether	34	—	—	—	—	4,46	0,060	0,26
Sa.						100,00		

[1]) Regelsberger l. c.
[2]) Regelsberger l. c.

C. Einwirkung von Ammoniak auf wasserfreies Uranylacetat.

1. Darstellung des wasserfreien Uranylacetats.

Reines Merckssches Uranylacetat wurde mit Amylalkohol einige Zeit in der Wärme behandelt, wobei der größte Teil des Salzes in Lösung ging. Die Lösung wurde abfiltriert und durch Erhitzen bis zum Sieden von Wasser befreit.

2. Einwirkung von Ammoniak auf das wasserfreie Uranylacetat.

In die wasserfreie Lösung wurde nun ein Strom von trocknem Ammoniakgas geleitet, bis die Flüssigkeit entfärbt war. Alles Uran fiel wieder als eigelber Niederschlag aus, der unter Abschluß feuchter Luft abgesaugt und durch Nachwaschen mit reinem Aether von Amylalkohol getrennt, beim Trocknen in ein amorphes, gelbes Pulver zerfiel. Zur Analyse wurde das Produkt im Vakuum oder trocknen Luftstrom möglichst von Aether befreit und lieferte das fast reine Uranyldiammoniumacetat:

I. 0,5178 g Substanz ergaben 0,3315 g UO_2 und 0,2363 g Pl = 0,0412 g NH_3

II. 0,5037 g Substanz ergaben 0,3225 g UO_2 und 0,2306 g Pl = 0,0402 g NH_3

III. 0,5121 g Substanz ergaben 0,1424 $CH_3 \cdot COO$

VI. 0,5231 g „ „ 0,1449 $CH_3 \cdot COO$.

Berechnet für $NO_2(NH_3)_2(CH_3 \cdot COO)_2$			Gefunden				
	Molekul.	Prozente	I	II	III	IV	Mittel
NO_2	271,5	64,11	64,02	64,02	—	—	64,02
$(NH_3)_2$	34	8,03	7,96	7,98	—	—	7,97
$(CH_3 COO)_2$	118	27,86	—	—	27,80	27,71	27,76
Sa.	423,5	100,00					99,75

Wie bei der Darstellung des Uranyltriammoniumnitrats ließ ich das eben erhaltene Uranyldiammoniumacetat längere Zeit in einer Ammoniakatmosphäre verweilen, wobei die gelbe Farbe bald in ein schönes Orange überging. Das Präparat wurde kurze Zeit über Schwefelsäure gehalten, bis der Ammoniakgeruch vollständig verschwunden und das Gewicht konstant geworden war. Seine Analyse ergab die Entstehung des Uranyltriammoniumacetats:

I. 0,5203 g Substanz lieferten 0,3202 g UO_2 und 0,3435 g Pl = 0,0599 g NH_3

II. 0,5710 g „ „ 0,3515 g UO_2 und 0,3762 g Pl = 0,0656 g NH^3

Berechnet für $UO_2(NH_3)_3(CH_3 \cdot COO)_2$			Gefunden		
	Molekul.	Prozente	I	II	Mittel
UO_2	271,5	61,64	61,54	61,56	61,55
$(NH_3)_3$	51	11,57	11,50	11,49	11,50
Verlust $(CH_3COO)_2$	118	26,79	—	—	25,59
Sa.	440,5	100,00			100,00

Auch die Tetraammoniumverbindung konnte durch die wie beim Nitrat und Chlorid angewendete Behandlung der Diammoniumverbindung mit flüssigem Ammoniak im Weinholdschen Gefäß hergestellt werden. Wie bei allen Tetraammoniumverbindungen, so kam es auch hier wieder darauf an, daß die Temperatur 5° nicht überstieg, da schon bei 10° Zersetzung begann. Das tief orangefarbene Pulver ergab folgende Analysenresultate:

I. 0,5523 g Substanz lieferten 0,3270 g UO_2 und 0,0815 g NH_3

II. 0,5414 g „ „ 0,3208 g UO_2 „ 0,0798 g NH_3

	Berechnet für $UO_2(NH_3)_4(CH_3 \cdot COOH)_2$		Gefunden		
	Molekul.	Prozente	I	II	Mittel
UO_2	271,5	59,35	59,92	59,25	59,24
$(NH_3)_4$	68	14,86	14,75	14,74	14,75
Verlust $(CH_3 \cdot COO)_2$	118	25,79	—	—	26,01
Sa.	457,5				100,00

D. Einwirkung von Ammoniak auf wasserfreies Uranylbromid.

1. Darstellung des wasserfreien Uranylbromids.

a) 40 g Uranylacetat wurden bis zur vollständigen Vertreibung der Essigsäure mit Bromwasserstoffsäure, darauf zur Trennung von letzterer wiederholt mit Wasser auf dem Wasserbade eingeengt. Die entstehende Lösung von Uranylbromid färbte sich beim Konzentrieren dunkler und schließlich unter Bromabscheidung rot. Ich ließ daher die verdünnte, schwach rote Lösung im Vakuum über Schwefelsäure langsam eindunsten und erhielt nach einigen Tagen gelbgrün gefärbte, leicht zerfließliche, große, tafelförmige Krystalle, die sich nach kurzer Zeit durch Bromausscheidung schön rot färbten. Das frische Präparat entsprach der Zusammensetzung $UO_2Br_2 + 7H_2O$:

I. 0,5678 g Substanz ergaben 0,2655 g UO_2 und 0,1564 g Br
II. 0,5121 g „ „ 0,2393 g UO_2 „ 0,1411 g Br

	Molekul.	Gefunden				
		I	II	Mittel	Atom-quotienten	Atom-zahlen
UO_2	271,5	48,61	48,59	48,60	0,179	1
Br	80	28,67	28,61	28,64	0,358	2
Verluste H_2O	18	22,72	22,80	22,76	1,264	7,02
Sa.	—	100,00	100,00	100,00	—	—

20 g des erhaltenen Produktes wurden in Aether gelöst und von dem sich absetzenden Krystallwasser dekantiert. Die ätherische Lösung von Uranylbromid wurde nun zunächst mit trocknem Chlorcalcium wiederholt tüchtig durchgeschüttelt und nach dem Filtrieren mit Natrium bei aufgesetztem Chlorcalciumrohr behandelt. Mit dem Wasser zugleich wurde die Lösung von Verunreinigungen an Calciumchlorid und Brom, das als Bromnatrium abgeschieden wurde, getrennt. Dieser Zustand war erreicht, sobald die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte. — Die gelbe, wasserfreie Lösung von Uranylbromid wurde unter Abschluß feuchter Luft filtriert und durch einen trocknen Luftstrom langsam eingeengt. Es bildeten sich, wie beim Uranylchlorid und -nitrat, die für die wasserfreien, krystallätherhaltigen Uranylsalze scheinbar charakteristischen, gelbgrünen, fluoreszierenden, hygroskopischen, in warzenförmigen Gruppen angeordneten Nädelchen, die sich unter Bromabscheidung an der Luft schnell rot färbten.

Die Analyse des frischen Präparats bewies, daß auch hier wieder zwei Moleküle Krystalläther gebunden waren:

I. 0,5678 g Substanz lieferten 0,2655 g UO_2 und 0,1564 g Br
II. 0,5121 g „ „ 0,2393 g UO_2 „ 0,1411 g Br

	Berechnet für $UO_2Br_2 + 2C_4H_{10}O$		Gefunden		
	Molekul.	Prozente	I	II	Mittel
UO_2	271,5	46,85	46,75	46,72	46,74
Br_2	160	27,61	27,53	27,55	27,54
Verlust $2C_4H_{10}O$	148	25,54	25,72	25,73	25,72
Sa.	579,5	100,00	100.00	100,00	100,00

Die Ausbeute des auf diese Weise gewonnenen ätherischen Uranylbromids war eine ziemlich gute, da nur eine geringe Menge von Uranylsalz bei der Behandlung mit Natrium in das Uranat übergegangen war.

b) Ebenso wie das wasserfreie Uranylchlorid ließ sich auch das wasserfreie Uranylbromid auf trocknem Wege darstellen. Nach Hermann[1]) wurde das mit dem sechsfachen Gewicht Stärke geglühte Uranoxydul und nach Zimmermann[2]) und Alibegoff[3]) das mit Zucker geglühte Oxyd U_3O_8 in einem Rohr unter Durchleiten von Bromdämpfen erhitzt. Ich stellte den Versuch in der Weise an, daß ich das durch Glühen von Urantrioxyd im Wasserstoffstrom erhaltene Uranoxydul mit dem dreifachen Gewicht fein gepulverter Blutkohle gut durchmischte und im Glühofen in einer Bromatmosphäre in einem schwer schmelzbarem Glasrohr stark erhitzte. Um einen konstanten Strom von Bromdämpfen zu erhalten, wurde trocknes Kohlendioxyd in den Kolben, der das Brom enthielt, geleitet und das resultierende Gasgemisch nach dem Trocknen durch die Röhre getrieben. Vor dem Abbrechen der Operation ließ ich in einem Strom von reinem Kohlendioxyd erkalten, um etwaige Verunreinigungen an Brom zu vermeiden. Ich erhielt so eine braune, pulverige Masse, die an den Stellen, wo das Rohr am stärksten erhitzt war, ein krystallinisches Gefüge zeigte und aus einem Gemisch von Uranylbromid und Urantetrabromid bestand. Das letztere stieß an der Luft Nebel aus, zerfloß schnell zu einer dunkel-smaragdgrünen Flüssigkeit und löste sich in Wasser geworfen unter Zischen auf.[4]) Das gleichzig entstandene, gelbe Uranylbromid ließ sich von dem Urantetrabromid durch Zerreiben der Masse in alkohol- und wasserfreiem Aether leicht trennen, da dieses im Gegensatz zu dem Uranylbromid darin unlöslich ist. Die Lösung wurde unter Abschluß feuchter Luft filtriert und dann im trocknen Luftstrom eingeengt, wodurch die schönen, charakteristischen, gelbgrünen, warzenförmig gruppierten, fluoreszierenden Nadeln der wasserfreien Uranylsalze mit Krystalläther abgeschieden wurden, die sich sehr schnell rot färbten. Die Analyse des

[1]) Hermann, Jahresberichte 1861, 260.
[2]) Zimmermann, Ann. d. Chem. 216, 2.
[3]) Alibegoff, Ann. d. Chem. 232, 132.
[4]) Hermann l. c.

sehr hygroskopischen Präparats erwies die Zusammensetzung $UO_2Br_2 + 2C_4H_{10}O$:

I. 0,5012 g Substanz ergaben 0,2342 g UO_2 und 0,1379 g Br.
II. 0,5134 g „ „ 0,2401 g UO_2 „ 0,1414 g Br.

	Berechnet für $UO_2Br_2 + 2\,C_4H_{10}O$		Gefunden		
	Molekul.	Prozente	I	II	Mittel
UO_2	271,5	46,85	46,72	46,77	46,75
Br_2	160,0	27,61	27,49	27,54	27,52
Verlust $2C_4H_{10}O$	148,0	25,54	25,79	25,69	25,73
Sa.	579,5	100,00	100,00	100,00	100,00

Das Präparat verlor seinen Krystalläther ziemlich leicht, doch ließ er sich nicht vollkommen austreiben. Durch längeres Verweilen im Vakuum erhielt ich ein Produkt, dessen Analyse Uranylbromid, aber mit geringer Aethermenge ergab.

c) Weit einfacher und besser gestaltete sich die Darstellung einer wasserfreien Uranylbromidlösung durch Behandlung dieses Salzes mit Amylalkohol. Zu dem Ende wurde das in diesem gelöste Uranylbromid vom Krystallwasser dekantiert und durch Erhitzen bis zum Sieden vollständig von Wasser befreit.

2. Die Einwirkung von Ammoniak auf das wasserfreie Uranylbromid.

a) Den Versuchen mit Uranylnitrat und -chlorid entsprechend, ließ ich durch die nach D 1 a oder D 1 b erhaltene wasserfreie ätherische Lösung von Uranylbromid einen Strom von trockenem Ammoniakgas streichen. Es entstand, wie ich vorher vermutet hatte, abermals ein voluminöser, eigelber Niederschlag, der genau wie die entsprechenden Diammoniumverbindungen des Uranylchlorids und -nitrats behandelt wurde.

Analyse des ätherischen Uranyldiammonbromids:

I. 0,4884 g des frischen Präparats ergaben 0,2462 g UO_2 und 0,1445 g Br.

II. 0,5253 g des frischen Präparats ergaben 0,2649 g UO_2 und 0,1554 g Br.

III. 0,3721 g des frischen Präparats ergaben 0,0233 g NH_3 (0,1335 g Pl).

IV. 0.4256 g des frischen Präparats ergaben 0,0266 g NH_3 (0,1526 g Pl).

	Berechnet für $UO_2B_2(NH_3)_2 + C_4H_{10}O$		Gefunden				
	Molekul.	Prozente	I	II	III	IV	Mittel
UO_2	271,5	50,53	50,41	50,42	—	—	50,41
$(NH_3)_2$	34,0	6,30	—	—	6,26	6,25	6,26
Br_2	160,0	29,66	29,59	29,58	—	—	29,59
Verlust $C_4H_{10}O$	74,0	13,71	—	—	—	—	13,74
Sa.	539,5	100,00					100,00

Durch einen trocknen Luftstrom ließ sich aus der Verbindung nahezu sämtlicher Aether austreiben und das fast reine Uranyldiammoniumbromid herstellen.

b) In die nach D 1 c erhaltene, wasserfreie Lösung von Uranylbromid in Amylalkohol wurde ein Strom von trockenem Ammoniak geleitet. Es fiel eigelbes Uranyldiammoniumbromid aus, das abgesaugt und durch Nachwaschen mit wasser- und alkoholfreiem Aether vollständig von Amylalkohol getrennt wurde. In einem warmen Luftstrom gab die Verbindung nahezu sämtlichen Aether ab und lieferte das fast reine Uranyldiammoniumbromid:

I. 0,5121 g Substanz lieferten 0,2984 g UO_2 und 0,1757 g Br.

II. 0,5043 g „ „ 0,2939 g UO_2 „ 0,1731 g Br.

III. 0,5222 g „ „ 0,0378 g NH_3.

IV. 0,5105 g „ „ 0,0370 g NH_3.

	Berechnet für $UO_2(NH_3)_2Br_2$		Gefunden				
	Molekul.	Prozente	I	II	III	IV	Mittel
UO_2	271,5	58,33	58,27	58,29	—	—	58,28
$(NH_3)_2$	34,0	7.30	—	—	7.24	7,26	7,25
Br_2	160,0	34,37	34,32	34,33	—	—	34,33
Sa.	465,5	100,00					99,86

c) Durch Behandlung des fast ätherfreien Uranylbromids oder Uranyldiammoniumbromids mit Ammoniak wie beim Uranyldiammoniumchlorid und -nitrat entstanden die entsprechenden ammoniakreicheren Produkte, die mit den oben beschriebenen Tri- und Tetraammoniumverbindungen in physikalischer und chemischer Hinsicht eine frappierende Uebereinstimmung zeigten. Die aus dem ätherfreien Uranylammoniumbromid durch längeres Verweilen in einer Ammoniakatmosphäre gewonnene Triammoniumverbindung ergab nach kurzem Verweilen im Vakuum bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs und bis zur Gewichtskonstans folgende Analysenresultate:

I. 0,5002 g Substanz lieferten 0,2809 g UO_2 und 0,1653 g Br.
II. 0,4939 g „ „ 0,2774 g UO_2 „ 0,1635 g Br.
III. 0,4136 g „ „ 0,2424 g Pl = 0,0433 g NH_3.
IV. 0,4011 g „ „ 0,2126 g Pl = 0,0422 g NH_3.

	Berechnet für $UO_2(NH_3)_3Br_2$		Gefunden				
	Molekul.	Prozente	I	II	III	IV	Mittel
UO_2	271,5	56,27	56,16	56,09	—	—	56,13
Br_2	160,0	33,16	33,05	33,10	—	—	33,08
$(NH_3)_3$	51,0	10,57	—	—	10,47	10,52	10,50
Sa.	482,5	100,00					99,71

Das Uranyltetraammoniumbromid wurde wiederum durch Behandlung des möglichst von Aether befreiten Uranylbromids

oder des ätherfreien Uranyldiammoniumbromids mit flüssigem Ammoniak im Weinholdschen Gefäß dargestellt. Da sich das Präparat, wie alle Uranyltetraammoniumverbindungen, schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht zersetzte, so war auch hier das Arbeiten damit bei ca. 5° angebracht. Die Analyse des amorphen, tief orangeroten Pulvers ergab folgende Resultate

I. 0,5151 g Substanz lieferten 0,2794 g UO_2 und 0,1645 g Br.
II. 0,5515 g „ „ 0,2995 g UO_2 „ 0,1762 g Br.
III. 0,4272 g „ „ 0,3321 g Pl = 0,0579 g NH_3.
IV. 0,3922 g „ „ 0,3045 g Pl = 0,0531 g NH_3.

	Berechnet für $UO_2Br_2(NH_3)_4$		Gefunden				
	Molekul.	Prozente	I	II	III	IV	Mittel
UO_2	271,5	54.35	54,24	54,30	—	—	54,27
Br_2	160,0	32.03	31.93	31,95	—	—	31.94
$(NH_3)_4$	68,0	13,62	—	—	13,55	13,54	13.55
Sa.	499,5	100,00					99,76

E. Wasserfreies Uranyljodid und sein Verhalten gegen Ammoniak.

1. Darstellung des wasserfreien Uranyljodids.

a) Das Uranyljodid konnte auf trocknem Wege wie das Uranylchlorid und -bromid nicht dargestellt werden, da weder Joddampf noch Jodwasserstoffgas ein glühendes Gemenge von Uranoxydul und Kohle veränderte. Durch Eintragen von Uranylacetat in wässerige Jodwasserstoffsäure erhielt ich eine Lösung von Uranyljodid, die zur Trennung von der Essig- und überschüssigen Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade unter häufigem Zusatz von Wasser erwärmt wurde. Bald trat eine Bräunung der Lösung durch Abscheiden von Jod ein, und ein Konzentrieren verursachte schließlich eine vollständige

Zersetzung in Uranoxyd, Jod und Jodwasserstoff. Nachdem die Essigsäure aus der stark verdünnten Lösung auf dem Wasserbade verjagt war, ließ ich daher im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten, wobei nur eine teilweise Zersetzung stattfand. Nach einigen Tagen hatten sich dunkel gefärbte, nadelförmige, bis drei Zentimeter lange Krystalle abgeschieden, die außen durch Zersetzung in Jod und Urandioxyd dunkel gefärbt waren. Die charakteristische, fluoreszierende, gelbgrüne Farbe der Uranylkrystalle ließ sich beim Zerbrechen im Innern derselben erkennen, noch besser, wenn sie kurze Zeit in Alkohol oder Aether gehalten wurden, wodurch die äußere zersetzte Schicht abgelöst wurde. An der Luft jedoch zeigten sie schon nach kurzer Zeit wieder die von der Jodabscheidung herrührende Verfärbung. Eine Analyse des Produktes war leider der starken Verunreinigungen an Jod wegen nicht möglich. Die Krystalle wurden kurze Zeit mit Aether geschüttelt und von der entstandenen Lösung, die der Hauptmenge nach Jod enthielt, durch Dekantation getrennt. Das so von dem größten Teil der Verunreinigungen befreite Präparat wurde in Aether gelöst und zur Trennung von Wasser mit trocknem Chlorcalcium unter häufigem Erneuern desselben tüchtig durchgeschüttelt. Nach dem Filtrieren wurde Natrium in kleinen Stücken nach und nach hinzugefügt, wodurch der Rest des Wassers, gelöstes Chlorcalcium und sämtliches Jod als Jodnatrium abgeschieden wurden. Die unter ziemlich großem Verlust von Uranylsalz erhaltene, wasser- und jodfreie, gelbe, ätherische Lösung von Uranyljodid färbte sich schon nach kurzer Zeit braun. Beim Eindunsten im Vakuum oder trocknen Luftstrom bildeten sich die charakteristischen, warzenförmig gruppierten Nadeln von ätherischem Uranyljodid, die es wahrscheinlich machten, daß die Verbindung auch hier wieder der Zusammensetzung $UO_2J_2 + 2\,C_4H_{10}O$ entsprach. Leider war die Analyse der Verunreinigungen an Jod wegen nicht möglich.

b) Eine einfache und schnelle Methode der Darstellung einer Lösung von wasserfreiem Uranyljodid ergab sich auf

folgende Weise: Zu einer frisch bereiteten Lösung von Jodwasserstoffsäure wurde entweder eine äquivalente Menge (zu 10 g Urantrioxyd 18,5 g Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,56) oder ein Ueberschuß von Urantrioxyd gesetzt und im zweiten Falle vom Ungelösten filtriert. Die entstandene Uranyljodidlösung gab bei tüchtigem Durchschütteln mit Amylalkohol im Scheidetrichter den größeren Teil des Uranylsalzes an diesen ab. Nach der Trennung der oberen amylalkoholischen von der unteren wässerigen Lösung des Uranyljodids wurde erstere durch Erhitzen bis zum Sieden vollständig von Wasser befreit.

2. Einwirkung von Ammoniak auf das wasserfreie Uranyljodid.

a) Wegen der leichten Zersetzbarkeit der ätherischen Lösung des Uranyljodids ließ ich gleich nach ihrer Reindarstellung einen Strom von trocknem Ammoniak hindurchgehen, bis alles Jodid ausgefallen war. Der goldgelbe Niederschlag wurde filtriert und durch Nachwaschen mit Aether von etwa abgeschiedenem Jod befreit. Nach dem Trocknen des Produktes schritt ich zur Analyse des amorphen Pulvers, die die Entstehung des ätherischen Uranyldiammoniumjodids $UO_2(NH_3J)_2 + C_4H_{10}O$ ergab

I. 0,2551 g Substanz lieferten 0,1090 g UO_2 und 0,1020 g J.
II. 0,3124 g „ „ 0,1330 g UO_2 „ 0,1251 g J.
III. 0,2443 g „ „ 0,0734 g Pl = 0,0128 g NH_3.
IV. 0,2317 g „ „ 0,0681 g Pl = 0,0119 g NH_3.

Berechnet für $UO_2(NH_3)_2J_2 + C_4H_{10}O$			Gefunden				
	Molekul.	Prozente	I	II	III	IV	Mittel
UO_2	271,5	42,86	42,72	42,67	—	—	42,70
$(NH_3)_2$	34,0	5,37	—	—	5,24	5,14	5,29
J_2	254,0	40,09	39,98	39,91	—	—	39,95
Verlust $C_4H_{10}O$	74,0	11,68	—	—	—	—	12,06
Sa.	633,5	100,00					100,00

Nach längerem Verweilen dieser Verbindung im Vakuum oder trocknen Luftstrom entstand durch Aetherverlust das nahezu reine Uranyldiammoniumjodid:

I. 0,2566 g des Produktes ergaben 0,1240 g UO_2 und 0,1161 g J.
II. 0,2971 g „ „ „ 0,1437 g UO_2 „ 0,1339 g J.
III. 0,2171 g „ „ „ 0,0739 g Pl = 0,0129 g NH_3.
IV. 0,2232 g „ „ „ 0,0757 g Pl = 0,0132 g NH_3.

	Berechnet für $UO_2(NH_3)_2J_2$		Gefunden				
	Molekul.	Prozente	I	II	III	IV	Mittel
UO_2	271,5	48,53	48,23	48,37	—	—	48,30
$(NH_3)_2$	34,0	6,08	—	—	5,94	5,91	5,93
J_2	254,0	45,39	45,39	45,07	—	—	45,10
Sa.	559,5	100,00					99,33

In die wasserfreie, amylalkoholische Lösung von Uranyljodid wurde ebenfalls ein Strom trockenen Ammoniakgases hindurchgeleitet und der entstehende, gelbe Niederschlag nach dem Absaugen durch Auswaschen mit reinem Aether vollkommen von Amylalkohol befreit. Der Aether wurde schließlich durch einen trocknen Luftstrom ausgetrieben. Die Analyse des so erhaltenen Uranyldiammoniumjodids ergab folgende Resultate:

I. 0,5212 g Substanz lieferten 0,2444 g UO_2 und 0,2292 g J.
II. 0,5102 g „ „ 0,2395 g UO_2 „ 0,2243 g J.
III. 0,5230 g „ „ 0,0460 g NH_3.
IV. 0,4883 g „ „ 0,0431 g NH_3.

	Berechnet für $UO_2(NH_3)_2J_2$		Gefunden				
	Molekul.	Prozente	I	II	III	IV	Mittel
UO_2	271,5	47,09	46,90	46,95	—	—	46,93
$(NH_3)_2$	34,0	8,85	—	—	8,80	8,81	8,81
J_2	254,0	44,06	43,98	43,96	—	—	43,97
Sa.	576,5	100,00					99,71

c) In einer Ammoniakatmosphäre nahm auch das nach a) und b) erhaltene Uranyldiammoniumjodid orangerote Färbung unter Bildung der Tri- und Tetraammoniumverbindung an. Das Gemisch wurde bis zur Gewichtskonstans und bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches im Schwefelsäure-Exsiccator gehalten und lieferte das Uranyltriammoniumjodid:

I. 0,3134 g Substanz ergaben 0,1471 g UO_2 und 0,1375 g J.
II. 0,3313 g „ „ 0,1556 g UO_2 „ 0,1454 g J.
III. 0,2473 g „ „ 0,1239 g Pl = 0,0216 g NH_3.
IV. 0,2887 g „ „ 0,1421 g Pl = 0,0253 g NH_3.

	Berechnet für $UO_2(NH_3)_3J_2$		Gefunden				
	Molekul.	Prozente	I	II	III	IV	Mittel
UO_2	271,5	47,09	46,93	46,96	—	—	46,95
$(NH_3)_3$	51,0	8,85	—	—	8,74	8,77	8.76
J_2	254,0	44,06	43,87	43,89	—	—	43.88
Sa.	576,5	100,00					99.59

Die aus flüssigem Ammoniak und dem ätherfreien Uranyldiammoniumjodid erhaltene Tetraammonverbindung war sehr unbeständig. Schon kurz über 5° trat Zersetzung ein. Ihre Darstellung und Analyse geschah bei 0°. Diese lieferte folgende Resultate:

I. 0,2370 g Substanz ergaben 0,1081 g UO_2 und 0,1011 g J.
II. 0,2651 g „ „ 0,1210 g UO_2 „ 0,1130 g J.
III. 0,2203 g „ „ 0,1434 g Pl = 0,0250 g NH_3.
IV. 0,2175 g „ „ 0,1417 g Pl = 0,0247 g NH_3.

	Berechnet für $UO_2(NH_3)_4J_2$		Gefunden				
	Molekul.	Prozente	I	II	III	IV	Mittel
UO_2	271,5	45,75	45,60	45,64	—	—	45,62
$(NH_3)_4$	68,0	11,46	—	—	11,34	11,35	11,35
J_2	254,0	42,79	42,66	42,62	—	—	42,64
Sa.	593,5	100,00					99,61

F. Trocknes Uranylfluorid und sein Verhalten gegen Ammoniak.

1. Darstellung des wasserfreien Uranylfluorids.

20 g des reinen Merckschen Uranylacetats wurden in einer Platinschale auf dem Wasserbade wiederholt mit Fluorwasserstoffsäure eingeengt. Nachdem ich mich davon überzeugt hatte, daß alle Essigsäure verjagt war, wurde die Flüssigkeit zur Trennung von überschüssiger Fluorwasserstoffsäure mehrmals mit Wasser und schließlich bis zur Trockne eingedampft. Das durch längeres Verweilen im Vakuumexsiccator vollkommen von Wasser befreite Uranylfluorid bildete ein gelbes Pulver, das sich in Aether und Amylalkohol, also in Flüssigkeiten, in denen die anderen Uranylhalogene leicht löslich waren, nicht lösen ließ. Wie so oft, so zeigte sich auch hier wieder die Ausnahmestellung des Fluors betreffs seines Lösungsverhältnisses gegenüber den anderen Halogenen.

2. Verhalten des trocknen Uranylfluorids gegen Ammoniak.

Daher ließ ich über eine in Schiffchen abgewogene Menge des Präparats im ungelösten Zustande einen trocknen Ammoniakstrom gehen, wodurch sich die Masse sofort gelb und nach einigen Stunden orangerot färbte. Da ich annahm, daß hier wieder ein Gemisch von Uranyltri- und -tetraammoniumfluorid entstanden sein könnte, so ließ ich das Produkt längere Zeit im Schwefelsäure-Exsiccator verweilen, bis der Geruch nach Ammoniak vollständig verschwunden und das Gewicht konstant geworden war, und schritt alsdann zur Analyse, die in der Tat die Entstehung des Uranyltriammoniumfluorids bewies:

I. 0,5232 g Substanz ergaben 0,3934 g UO_2 und 0,0547 g Fl.
II. 0,5178 g „ „ 0,3892 g UO_2 „ 0,0541 g Fl.
III. 0,5512 g „ „ 0,0767 g NH_3.
IV. 0,4875 g „ „ 0,0685 g NH_3.

	Berechnet für $UO_2(NH_3)_3Fl_2$		Gefunden				
	Molekul.	Prozente	I	II	III	IV	Mittel
UO_2	271,5	75,31	75,19	75,16	—	—	75,18
$(NH_3)_3$	51,0	14,15	—	—	13,91	14,05	13,98
Fl_2	38,0	10,54	10,45	10,44	—	—	10,45
Sa.	360,5	100,00					99,61

Bei mäßigem Erwärmen der eben analysierten Verbindung bis zur Gewichtskonstans erhielt ich unter Aufhellen der Farbe das gelbe Uranyldiammoniumfluorid, dessen Analyse folgende Resultate lieferte:

I. 0,5225 g Substanz ergaben 0,4121 g UO_2 und 0,0572 g Fl.
II. 0,5276 g „ „ 0,4165 g UO_2 „ 0,0579 g Fl.
III. 0,5885 g „ „ 0,0578 g NH_3.
IV. 0,5149 g „ „ 0,0506 g NH_3.

	Berechnet für $UO_2(NH_3)_2Fl_2$		Gefunden				
	Molekul.	Prozente	I	II	III	IV	Mittel
UO_2	271,5	79,04	78,87	78,94	—	—	78,91
$(NH_3)_2$	34,0	9,90	—	—	9,82	9,82	9,82
Fl_2	38,0	11,06	10,95	10,98	—	—	10,97
Sa.	343,5	100,00					99,70

Die aus flüssigem Ammoniak und Uranylfluorid oder Uranyldi- oder -triammoniumfluorid erhaltene Tetraammoniumverbindung war ein tief orangerotes, amorphes Pulver. Trotzdem es beständiger war als die bisher erhaltenen Tetraammoniumverbindungen, ließ ich die Vorsicht, bei niederen Temperaturen (0°—5°) damit zu arbeiten, nicht außer Acht. Die Analyse des frischen Präparates ergab folgendes:

I. 0,5233 g Substanz lieferten 0,3758 g UO_2 und 0,0522 g Fl.
II. 0,5178 g „ „ 0,3719 g UO_2 „ 0,0516 g Fl.
III. 0,5404 g „ „ 0,0972 g NH_3.
IV. 0,5230 g „ „ 0,0937 g NH_3.

	Berechnet für $UO_2(NH_3)_4Fl_2$		Gefunden				
	Molekul.	Prozente	I	II	III	IV	Mittel
UO_2	271,5	71,92	71,81	71,82	—	—	71,82
Fl_2	38,0	10,07	9,99	9,96	—	—	9,98
$(NH_3)_4$	68,0	18,01	—	—	17,88	17,91	17,94
Sa.	377,5	100,00					99,74

G. Einwirkung von Ammoniak auf wasserfreies Uranylsulfat.

1. Darstellung von wasserfreiem Uranylsulfat.

20 g krystallisiertes Uranylsulfat wurden mehrere Stunden lang auf 300° erhitzt, bis das Produkt vollständig trocken war. Durch die Analyse überzeugte ich mich von der Reinheit des entstandenen wasserfreien, schwefelsauren Uranyls.

2. Ammoniak und wasserfreies Uranylsulfat.

Da das Salz in Aether, Benzol, Amylalkohol etc. unlöslich war, brachte ich das wasserfreie Präparat in Schiffchen abgewogen im trocknen Zustand in eine Ammoniakatmosphäre. Das Gelbgrün der Verbindung ging sofort in ein zuerst fahles, später sehr schönes Gelb über, das sich nach 24 Stunden in ein schönes Orange verwandelte. Ganz schwaches Erwärmen war der Bildung des orangefarbenen Produktes förderlich, und die Reaktion ging schneller vor sich. Das vermutlich resultierende Gemisch von Uranyltri- und -tetraammoniumsulfat wurde einige Zeit über Schwefelsäure im Exsiccator gehalten, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden und das Gewicht konstant geworden war und lieferte dann das reine Uranyltriammoniumsulfat, wie folgende Analyse bewies:

I. 0,5234 g Substanz ergaben 0,3369 g UO_2 und 0,1203 g SO_4.
II. 0,5101 g „ „ 0,3306 g UO_2 „ 0,1167 g SO_4.
III. 0,5232 g „ „ 0.0635 g NH_3.
IV. 0,4988 g „ „ 0,0605 g NH_3.

Berechnet für $UO_2(NH_3)_3SO_4$			Gefunden				
	Molekul.	Prozente	I	II	III	IV	Mittel
UO_2	271,5	64,88	64,37	64,81	—	—	64,59
$(NH_3)_3$	51,0	12,19	—	—	12,14	12,13	12,14
SO_4	96,0	22,93	22,98	22,87	—	—	22,92
Sa.	418,5	100,00					99,65

Bei mäßigem Erwärmen ging die Triammonverbindung unter Ammoniakverlust in das Uranyldiammoniumsulfat über. Die orangerote Farbe verwandelte sich in Gelb. Die Analyse ergab nämlich folgende Resultate:

I. 0,4998 g Substanz lieferten 0,3375 g UO_2 und 0,1191 g SO_4.
II. 0,5124 g „ „ 0,3462 g UO_2 „ 0,1222 g SO_4.
III. 0,5055 g „ „ 0,0425 g NH_3.
IV. 0,5512 g „ „ 0,0463 g NH_3.

Berechnet für $UO_2(NH_3)_2SO_4$			Gefunden				
	Molekul.	Prozente	I	II	III	IV	Mittel
UO_2	271,5	67,62	67,53	67,56	—	—	67,55
$(NH_3)_2$	34,0	8,47	—	—	8,41	8,39	8,40
SO_4	96,0	23,91	23,83	23,85	—	—	23,84
Sa.	401,5	100,00					99,79

Die Tetraammoniumverbindung erhielt ich wieder durch Behandlung des wasserfreien Uranylsulfats oder des Uranyldi- oder -triammoniumsulfats mit flüssigem Ammoniak. Trotzdem das Präparat beständiger war, als alle vorerwähnten Tetraammoniumverbindungen, so nahm ich Arbeiten und Analyse dennoch wieder bei einer Temperatur von ca. 5° vor. Das

tieforangefarbene, amorphe Pulver lieferte folgende Analysenresultate:

I. 0,5635 g Substanz ergaben 0,3509 g UO_2 und 0,1239 g SO_4
II. 0,4578 g „ „ 0,2849 g UO_2 „ 0,1222 g SO_4
III. 0,5221 g „ „ 0,0809 g NH_3
VI. 0,5343 g „ „ 0,0831 g NH_3

	Berechnet für $UO_2(NH_3)_4SO_4$		Gefunden				
	Molekul.	Prozente	I	II	III	IV	Mittel
UO_2	271,5	62,35	62,27	62,22	—	—	62,25
$(NH_3)_4$	68	15,61	—	—	15,49	15,49	15,49
SO_4	96	22,04	21,98	21,90	—	—	21,94
Sa.	435,5	100,00					99,68

H. Zusammenfassung der Resultate meiner Arbeit.

Es ist mir gelungen, durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf verschiedene, wasserfreie Uranylsalze die folgenden Uranylammoniumverbindungen neu herzustellen:

1. das Uranyldiammoniumnitrat,
2. das Uranyltriammoniumnitrat,
3. das Uranyltetraammoniumnitrat,
4. das Uranyldiammoniumacetat,
5. das Uranyltriammoniumacetat,
6. das Uranyltetraammoniumacetat,
7. das Uranyldiammoniumbromid,
8. das Uranyltriammoniumbromid,
9. das Uranyltetraammoniumbromid,
10. das Uranyldiammoniumjodid,
11. das Uranyltriammoniumjodid,
12. das Uranyltetrammoniumjodid,

13. das Uranyldiammoniumfluorid,
14. das Uranyltriammoniumfluorid,
15. das Uranyltetraammoniumfluorid.
16. das Uranyldiammoniumsulfat,
17. das Uranyltriammoniumsulfat,
18. das Uranyltetraammoniumsulfat.

Nebenstehende Tabelle gibt eine Uebersicht über die bis jetzt bekannten Uranylammoniumverbindungen. Es sind darin die von Regelsberger[1]) dargestellten Uranylammoniumchloride sowie sämtliche Ausgangsprodukte berücksichtigt.

Daraus folgert allgemein die Tatsache, daß alle Uranylsalze in wasserfreiem Zustande mit trocknem Ammoniak Verbindungen von den Formeln:

$$UO_2(NH_3)_2\overset{I}{R}_2,\ UO_2(NH_3)_3\overset{I}{R}_2,\ UO_2(NH_3)_4\overset{I}{R}_2$$

zu liefern vermögen.

Auffallend ist die Uebereinstimmung dieser Ammoniumverbindungen mit denen des zwei- und vierwertigen Platins von den Formeln:

$$\overset{II}{Pt}(NH_3)_2\overset{I}{R}_2,\ \overset{II}{Pt}(NH_3)_3\overset{I}{R}_2,\ \overset{II}{Pt}(NH_3)_4\overset{I}{R}_2,$$

und

$$\overset{IV}{Pt}(NH_3)_2\overset{I}{R}_4,\ \overset{IV}{Pt}(NH_3)_3\overset{I}{R}_4,\ \overset{IV}{Pt}(NH_3)_4\overset{I}{R}_4,$$

worin wie oben in den entsprechenden Uranylverbindungen $\overset{I}{R}$ ein einwertiges elektronegatives Element (Cl, Br, J) oder eine einwertige Gruppe (NO_3) oder die äquivalente Menge einer mehrwertigen Gruppe (SO_4) bezeichnet.

Auch untereinander zeigen die Uranylammoniumverbindungen in jeder Beziehung eine große Aehnlichkeit. Schon im Aussehen macht sich dieselbe bemerkbar. Die Diammoniumverbindungen sind gelb, die Triammoniumverbindungen orangefarben und die Tetraammoniumverbindungen dunkelorange gefärbt. Sie bilden durchweg amorphe Pulver.

Die Tetraammoniumverbindungen gehen schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Ammoniakentwicklung in die

[1]) Regelsberger, Ann. d. Chem. l. c.

Die Uranylammoniumverbindungen in tabellarischer Uebersicht.

Lauf. No.	Aetherhaltige Ausgangsprodukte	Reine Ausgangsprodukte	Aetherhaltige Diammoniumverbindungen	Reine Diammoniumverbindungen	Triammoniumverbindungen	Tetraammoniumverbindungen
1.[1])	$UO_2Cl_2 + 2C_4H_{10}O$[1])	—	$UO_2(NH_3)_2Cl_2 + C_4H_{10}O$[1])	$UO_2(NH_3)_2Cl_2$[1])	$UO_2(NH_3)_3Cl_2$[1])	$UO_2(NH_3)_4Cl_2$[1])
2.	$UO_2(NO_3)_2 + 2C_4H_{10}O$	—	$UO_2(NH_3)_2(NO_3)_2 + C_4H_{10}O$	$UO_2(NH_3)_2(NO_3)_2$	$UO_2(NH_3)_3(NO_3)_2$	$UO_2(NH_3)_4(NO_3)_2$
3.	—	$UO_2(COO \cdot CH_3)_2$	—	$UO_2(NH_3)_2(COO \cdot CH_3)_2$	$UO_2(NH_3)_3(COO \cdot CH_3)_2$	$UO_2(NH_3)_4(COO \cdot CH_3)_2$
4.	$UO_2Br_2 + 2C_4H_{10}O$	—	$UO_2(NH_3)_2Br_2 + C_4H_{10}O$	$UO_2(NH_3)_2Br_2$	$UO_2(NH_3)_3Br_2$	$UO_2(NH_3)_4Br_2$
5.	$UO_2J_2 + 2C_4H_{10}O$?	—	$UO_2(NH_3)_2J_2 + C_4H_{10}O$	$UO_2(NH_3)_2J_2$	$UO_2NH_3)_3J_2$	$UO_2(NH_3)_4J_2$
6.	—	UO_2Fl_2	—	$UO_2(NH_3)_2Fl_2$	$UO_2(NH_3)_3Fl_2$	$UO_2(NH_3)_4Fl_2$
7.	—	UO_2SO_4	—	$UO_2(NH_3)_2SO_4$	$UO_2(NH_3)_3SO_4$	$UO_2(NH_3)_4SO_4$
Allgem. Formel	$UO_2\overset{I}{R}_2 + 2C_4H_{10}O$	$UO_2\overset{I}{R}_2$	$UO_2(NH_3)_2\overset{I}{R}_2 + C_4H_{10}O$	$UO_2(NH_3)_2\overset{I}{R}_2$	$UO_2(NH_3)_2\overset{I}{R}_2$	$UO_2(NH_3)_4\overset{I}{R}_2$

[1]) Regelsberger. Ann. d. Chem. 227, 119.

Verbindungen mit drei Molekülen Ammoniak über. Diese geben bei gelinder Wärme ebenfalls Ammoniak ab und bilden dann die sehr beständigen Diammoniumverbindungen. Beim Erhitzen im Röhrchen gehen die Uranylammoniumverbindungen unter Verfärbung in das Oxydul UO_2 und Ammoniumsalz über. Geschieht das Erwärmen im trocknen Luftstrom, so bildet sich statt des Uranoxyduls das Oxyd U_3O_8, während die Wandungen des Gefäßes durch Anflüge von Ammoniumsalz beschlagen. Die Uranylammoniumverbindungen ergaben nach ihrer Beständigkeit geordnet folgende Reihenfolge:

1. Uranylammoniumsulfat,
2. Uranylammoniumfluorid,
3. Uranylammoniumnitrat,
4. Uranylammoniumacetat,
5. Uranylammoniumchlorid,
6. Uranylammoniumbromid,
7. Uranylammoniumjodid.

Die auf trocknem Wege hergestellten Ammoniumverbindungen des Uranylsulfats und -fluorids sind demnach die beständigsten. Der Gruppencharakter der Triade „Chlor, Brom, Jod“ prägt sich auch hier sehr deutlich aus.

Mit kaltem Wasser werden die Uranylammoniumverbindungen unter Abscheidung eines gelben Niederschlages zersetzt, während sich die überstehende Flüssigkeit nach einiger Zeit gelb färbt. Beim Kochen mit Wasser wird das Filtrat fast farblos, enthält aber noch geringe Mengen von Uran. Es bleibt also in beiden Fällen ein Teil des Metalls in löslicher Verbindung. Die Umwandlung erfolgt, wie Regelsberger[1]) schon beim Uranyldiammoniumchlorid angibt, in zweierlei Weise und zwar unter Bildung von Ammoniumuranat einerseits und Uranylhydrat andrerseits:

$$\text{I.}\quad UO_2(NH_3)_2\overset{I}{R}_2 + 2H_2O = UO_2(OH)_2 + 2(NH_4)\overset{I}{R}.$$

$$\text{II.}\quad UO_2(NH_3)_2\overset{I}{R}_2 + 3H_2O = U_2O_7(NH_4)_2 + UO_2\overset{I}{R}_2 + 4NH_4\overset{I}{R}.$$

[1]) Regelsberger, Ann. d. Chem. 227, 119.

Die Richtigkeit dieser Gleichungen wurde auch hier an den verschiedenen Uranylammoniumsalzen durch quantitative Analyse des Niederschlags und des Filtrates festgestellt. (Vgl. Regelsberger [1].) Hier seien als Beispiele die Analyse der Produkte der Zersetzung des Uranyldiammoniumsulfats durch kaltes und kochendes Wasser angeführt:

I. 1,2035 g $UO_2(NH_3)_2SO_4$ wurden einige Zeit mit kaltem Wasser in Berührung gelassen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und ausgewaschen. Es fanden sich:

a) im Niederschlege:

0,5937 g UO_2 und 0,02549 g NH_3,

b) im Filtrat:

0,2039 g UO_2, 0,0764 g NH_3 und 0,2877 g SO_4.

Es wurden demnach gefunden:

	a) Im Niederschlage	b) Im Filtrat	Summa	Atomquotienten	Atomzahlen
UO_2	49,33	16,90	66,23	0,243	1
SO_4	—	23,90	23,90	0,248	1,02
NH_3	2,11	6,35	8,46	0,497	2,04

Hieraus erhält man durch Umrechnung aus dem im Niederschlage enthaltenen Ammoniak den Prozentgehalt des entstandenen Ammoniumuranats. Das übrige Uranoxydul ist in dem Uranylhydrat enthalten, woraus sich dessen Menge leicht berechnen läßt. Das in der Lösung gefundene Ammoniak ist der Bestandteil des Ammoniumsulfats und der Schwefelsäure-Rest derjenige des entstandenen Uranylsulfats, deren Mengen man daraus findet. Es sind also:

a) im Niederschlag:

Ammoniumuranat 38,91 und 33,69 NO_2
Uranylhydrat 17,59 „ 15,64 NO_2 } 49,33,

[1]) Regelsberger, Ann. d. Chem. 227, 119.

b) im Filtrat:

Ammoniumsulfat 24,65 mit 17,94 SO_4
Uranylsulfat 22,89 „ 5,98 SO_4 } 23,90.

II. 0,9802 g Uranyldiammoniumsulfat wurden eine halbe Stunde lang mit Wasser gekocht, der Rückstand dann filtriert und ausgewaschen, die Analyse ergab dann:

a) im Niederschlag:

0,06270 g UO_2 und 0,0439 g NH_3,

b) im Filtrat:

0,0351 g UO_2, 0,2280 g SO_4 und 0,0781 g NH^3.

Es wurde also gefunden:

	a) Im Niederschlage	b) Im Filtrat	Summa	Atomquotienten	Atomzahlen
UO_2	63,96	3,59	67,55	0,249	1
SO_4	—	23,26	—	0,243	0,98
NH_3	0,44	7,97	—	0,494	1,99

Es war, wie man durch Umrechnung ermittelt vorhanden:

a) im Niederschlag:

Ammoniumuranat 8.11 mit 7,02
Uranylhydrat 64,67 „ 56,94 } 63,96 UO_2,

b) im Filtrat:

Ammoniumsulfat 30,94 mit 22,51
Uranylsulfat 2,87 „ 0,75 } 23,26 SO_4.

Beim Kochen mit Wasser findet demnach die Umwandlung der Hauptsache nach nach Gleichung I statt. Das Filtrat ist bei dem geringen Uranylsulfatgehalt fast farblos.

Das Gelb sämtlicher Uranyldiammoniumverbindungen geht in einer Ammoniakatmosphäre nach einiger Zeit in ein schönes Orange über, das sich beim Erwärmen wieder aufhellt

und allmählich wieder gelb färbt; die orangefarbene Triammoniumverbindung verwandelt sich unter Ammoniakentwicklung in die Diammoniumverbindung. Es beweist diese Erscheinung ebenso wie die Zersetzung mit Wasser, daß die dargestellten Präparate nicht mechanische Gemische von Uranyl- und Ammoniumsalzen, sondern komplexe Uranylammoniumverbindungen sind.

Mit flüssigem Ammoniak geben die Di- und Tri- sofort die Tetraammoniumverbindungen. Während der Bildung der meisten Triammoniumverbindungen eine schwache Wärmezufuhr förderlich ist, vermögen die reinen Tetraammoniumverbindungen nur bei Temperaturen unter 10^0 zu entstehen und zu existieren. Von Säuren werden die Uranylammoniumverbindungen unter Bildung von Uranyl- und Ammoniumsalz leicht gelöst.

Alle diese Ammoniumverbindungen sind wahrscheinlich Ammoniumsalze, in denen ein Teil des Wasserstoffs durch das Uranyl ersetzt ist. Das Chlorid $UO_2(NH_3)_2Cl_2$ z. B. hat danach die Konstitution:

$$UO_2 < \begin{matrix} NH_3\,Cl \\ NH_3\,Cl \end{matrix}$$

Es könnte aber noch ein zweites Salz von derselben Zusammensetzung existieren, dessen Konstitution der Formel:

$$UO_2 < \begin{matrix} NR_2\,(NH_4)\,Cl \\ Cl \end{matrix}$$

entspräche, wie es z. B. beim Platin bekannt ist. — Obgleich viele derartiger Ammoniumverbindungen eingehend untersucht worden sind, so ist doch ihre Konstitution noch nicht genügend ermittelt.

Analytischer Teil.

Zur Uranbestimmung wurde die abgewogene Substanzmenge in Salzsäure gelöst, das Uran mit Ammoniak als Ammoniumuranat in der Siedehitze vollkommen abgeschieden, und

der Niederschlag nach dem Filtrieren mit heißem, salmiakhaltigem Wasser ausgewaschen, da bei Verwendung reinen Wassers geringe Mengen von Uranat nach und nach durchs Filter gingen und das Filtrat trübten. Indessen vollständig wurde dies auch hierdurch nicht gehindert, weshalb ich zur Korrektion dieses Fehlers nach dem Veraschen des Filters das Gewicht der Filterasche nicht in Abzug brachte. Nach dem Auswaschen wurde der Niederschlag getrocknet und durch starkes Glühen im Platintiegel an der Luft vor dem Gebläbe in das Oxyd U_3O_8 übergeführt. Nach Zimmermann[1]) ist diese Ueberführung aber nur vollständig, wenn man im Sauerstoffstrom glüht. Genauere Resultate lieferte daher die Reduzierung des Oxyds U_3O_8 zu dem Uranoxydul UO_2 durch Glühen im Wasserstoffstrome, weshalb ich diese Methode zumeist in Anwendung brachte.

Da der eben beschriebene Gang der Analyse Ungenauigkeiten dadurch ergab, daß einerseits stets Spuren von Ammoniumuranat in das Filtrat gelangten, und andrerseits auch beim Glühen mit Ammoniumsalzen sich etwas Uran verflüchtigte, so hielt ich es für besser, das Uran als Uranylsulfid abzuscheiden. Dazu wurde die Uranylsalzlösung mit Ammoniak und Ammoniumsulfid im geringen Ueberschuß versetzt, auf dem Wasserbade erwärmt, bis die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit auf ihrer Oberfläche Schwefel abschied, und der Niederschlag eine schwarze Farbe angenommen hatte. Das gebildete Gemenge von Urandioxyd und Schwefel wurde nach dem Abfiltrieren mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet und wie oben angegeben in UO_2 übergeführt.[2])

Sehr exakte Resultate lieferte die maßanalytische Bestimmung des Urans nach der Methode von Belhoubek[3]),

[1]) Zimmermann, Ann. d. Chem. u. Pharm. 232, S. 287.

[2]) Zimmermann, Ann. d. Chem. 213, 294. — S. auch Alibegoff, Ann. d. Chem. 233, 117.

Bestimmungen und Trennungen: Kern, Chem. Centr.-Blatt 1901 II., 1180.

[3]) Journ. für praktische Chemie 99, S. 231.

Zimmermann[1]) und Hillebrand[2]). Die Lösung des Uranylsalzes wurde in einem mit Kautschukventil versehenen Kölbchen mit überschüssiger Schwefelsäure und metallischem Zink versetzt, eine halbe Stunde lang erwärmt, wodurch das Uranylsalz zu Uranosulfat reduziert wurde, dann in einer Porzellanschale mit ungefähr 500 ccm Wasser verdünnt und mit $^1/_{10}$ normaler Kaliumpermanganat-Lösung bis zur bleibenden Rosafärbung titriert. Das Uranosulfat wurde durch das Kaliumpermanganat wieder zu Uranylsulfat in folgender Weise oxydiert:

$$2\,KMnO_4 + 5\,U(SO_4)_2 + 2\,H_2O = 2\,KHSO_4 + 2\,MnSO_4 + H_2SO_4 + 5\,UO_2SO_4.$$

Aus dieser Gleichung folgt, daß 2 $KMnO_4$ 5 G.-At. Uran und 1000 ccm $^1/_1$ n . $KMnO_4$ = Lösung (= $^1/_5$ $KMnO_4$) $^1/_2$ G.-At. Uran $= \frac{U}{2} = \frac{239{,}5}{2} = 119{,}75$ g U anzeigen.

Die Ammoniakbestimmung geschah auf die bekannte Weise durch Destillation mit Natronlauge. Da bei bloßem Uebergießen der Substanzmenge mit derselben das Sieden zumeist unter äußerst heftigem Stoßen stattfand, so wurde die abgewogene Menge vor dem Erhitzen mit Natronlauge in etwas Salzsäure gelöst, dann in den Siedekolben erst die Natronlauge und zuletzt die chlorwasserstoffsaure Lösung durch den Trichter hinzugegeben, wodurch das Auftreten von Chlorwasserstoffdämpfen und somit die Bildung von Salmiaknebeln in dem Kolben vermieden wurde. Das entweichende Ammoniak wurde in Salzsäure aufgefangen und entweder als Ammoniumplatinchlorid oder titrimetrisch bestimmt.

Die Bestimmung der Salpetersäure wurde zum großen Teil nach der Methode von Dewarda[3]) ausgeführt. Dazu wurde sie in alkalischer Lösung mittelst Aluminium oder Zink, am besten aber mittelst der Dewardaschen Legierung[4]) zu Ammoniak reduziert.

---

[1]) Ann. d. Chem. 232, 285.
[2]) U. S. Geol. Survey, Nr. 78 (1889), S. 90.
[3]) Zeitschrift für analyt. Chemie XXXIII, 1894, S. 113.
[4]) 50 Th. Kupfer, 5 Th. Zink und 45 Th. Aluminium.

Das Uran wurde zunächst durch die Natronlauge als Natriumuranat gefällt:

$$2\,UO_2(NO_3)_2 + 6\,NaOH = 4\,NaNO_3 + 3\,H_2O + U_2Na_2O_7$$

und das dabei entstandene salpetersaure Natron bei Gegenwart von Zink durch den naszierenden Wasserstoff zu Ammoniak reduziert:

$$NaNO_3 + 8\,H = 2\,H_2O + NaOH + NH_3.$$

Nach der Reduktion wurde die Lösung destilliert, das entstandene Ammoniak am einfachsten in titrierter Säure aufgefangen, die überschüssige Säure durch titrierte Lauge zurückgemessen und aus dem Verbrauch an Säure das Ammoniak, beziehungsweise die Salpetersäure berechnet; oder ich fing das Ammoniak in Salzsäure auf und bestimmte es schließlich als Platinsalmiak oder Platin.

Sehr gute Werte lieferte nach einiger Uebung auch die Bestimmung der Salpetersäure als Stickoxyd nach der Methode von Schlösing und Grandeau[1]) (modifiziert von Tiemann und Schulze[2]), wonach das Uranylnitrat oder die salzsaure Lösung des Uranylammoniumnitrats mit Ferrochlorid und Salzsäure erhitzt wurde:

$$UO_2(NO_3)_2 + 6\,FeCl_2 + 8\,HCl = UO_2Cl_2 + 6\,FeCl_3 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

Das entweichende Stickoxyd wurde aufgefangen, gemessen und aus dem so gefundenen Volumen das Gewicht berechnet.

Auf derselben Methode wie die eben angeführte beruht

---

[1]) Zeitschrift für anal. Chem. IX 1870, S. 401 und Berichte VI (1873) S. 1041.

[2]) Tiemann-Gärtner-Walter, Untersuchung des Wassers. 4. Aufl. Braunschweig 1895. S. 166. — S. auch Schulze, Wulfert, Zeitschr. für analyt. Chemie IX, 400.

Scheiding, Chemiker-Zeitung 14, 635.

Spiegel, Berichte 23, 1361. Hierzu R. J. Meyer u. Jakoby, Zeitschr. für anorg. Chem. 27, 263).

Schmidt, Chem.-Zeitung 14 R. 187.

de Konick, Zeitschr. für anal. Chem. 33, 200.

die Bestimmung der Salpetersäure nach Pelouze-Fresenius[1]), nur wurde hier nicht das Stickoxyd, sondern das verbrauchte Ferrosalz gemessen, woraus die Menge der Salpetersäure berechnet werden konnte, da je 6 Mol. Eisenchlorid 1 Mol. Uranylnitrat oder 2 Mol. Ammoniumnitrat entsprechen. Zur Ausführung wurde in einer Retorte, in der die Luft durch Kohlensäure ersetzt war, eine abgewogene Menge Eisendraht in Salzsäure gelöst, das abgewogene Nitrat in einem Röhrchen hinzugegeben und unter beständigem Durchleiten von Kohlendioxyd erwärmt, bis die anfangs dunkle Lösung die Farbe des reinen Eisenchlorids angenommen hatte, und kein Stickoxyd mehr entwich. In der Lösung wurde dann die Menge des gebildeten Eisenchlorids maßanalytisch durch Titration mit Zinnchlorür oder gewichtsanalytisch durch Fällung mit Ammoniak festgestellt.

Chlor, Brom und Jod wurden aus der salpetersauren Lösung mit Silbernitrat in der Wärme gefällt und als AgCl, AgBr oder AgJ bestimmt.

Zur Ermittelung des Fluorgehalts wurden die Fluorammoniumverbindungen im Platintiegel mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen und so lange erhitzt, bis zuerst alles Fluor als Fluorwasserstoffsäure, und endlich auch die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure verjagt war. Es hinterblieb das Uranyl, welches zuvor mit Fluor verbunden war. als Uranylsulfat. Der Gehalt an Fluor ergab sich nach Abzug der vorher bestimmten Ammoniakmenge aus dem Verlust.

Genauere Werte lieferte die Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid. Dazu wurde die abgewogene Substanzmenge in einer Platinschale in Salzsäure gelöst und mit kohlensaurem Natrium bis zur alkalischen Reaktion und mit überschüssigem Chlorcalcium versetzt. Nach dem Erhitzen bis zum Sieden ließ ich absitzen, wusch den Niederschlag, welcher aus einem

[1]) Journal f. prakt. Chem. 40, 324.
Modifiziert von Fresenius, Ann. d, Chem. 106, 217.
Bailhache empfiehlt die Verwendung von Ferrosulfat an Stelle von Eisenchlorur.

Gemenge von Fluorcalcium und kohlensaurem Kalk bestand, auf dem Filter aus, trocknete und glühte ihn schwach in einer Platinschale[1]) und dampfte schließlich mit überschüssiger Essigsäure bis zum Verschwinden des Säuregeruchs ein. Der Rückstand wurde mit heißem Wasser behandelt, wodurch das essigsaure Calcium in Lösung ging, während das Fluorcalcium ungelöst blieb und dann als solches ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen werden konnte.

Die Essigsäure wurde entweder aus dem Verlust bestimmt oder mit Phosphorsäure abdestilliert und dann im Destillate durch Normalkali titriert.

1. Analyse der Uranylammoniumnitrate.

Eine abgewogene Substanzmenge wurde in Salzsäure gelöst, das Ammoniak mit Natronlauge destilliert und im Destillate bestimmt. Der Rückstand wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung in eine Porzellanschale gespült, das Uran darin durch Erwärmen mit Ammoniak und Schwefelammonium im geringen Ueberschuß gefällt und als Oxydul gewogen. Die Salpetersäurebestimmung geschah in einer anderen Substanzmenge nach einer der oben angeführten Methoden.

2. Analyse der Uranylammoniumacetate.

Die Ammoniak- und Uranbestimmung geschah wie in 1. Die Essigsäure wurde in einer anderen Substanzmenge durch Destillation mit Phosphorsäure und Titration des Destillats bestimmt.

3. Analyse der Uranylammoniumchloride, -bronzide und -jodide.

Die in Salpetersäure gelöste Substanzmenge wurde mit Ammoniak und Ammoniumsulfid im geringen Ueberschuß auf dem Wasserbade erwärmt, und das abgeschiedene Uran abfiltriert.

[1]) Unterließ ich das Glühen vor der Behandlung mit Essigsäure, so erhielt ich beim nachherigen Auswaschen des Fluorcalciums kein klares Filtrat. (Vgl. Rose, Analyt. Chemie, II. 567.)

Das Filtrat wurde mit Salpetersäure im Ueberschuß versetzt, bis zum Absitzen des Schwefels erhitzt und die Lösung filtriert. Das Halogen wurde daraus mit Silbernitrat als Silberhalogen gefällt und nach dem Filtrieren und Auswaschen als solches gewogen. Die Ammoniakbestimmung wurde in einer besonders abgewogenen Substanzmenge ausgeführt.

4. Analyse der Uranylammoniumfluoride.

Eine abgewogene Menge des Uranylammoniumfluorids wurde in Salzsäure gelöst, das Uran durch Erwärmen der entstandenen Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium im geringen Ueberschuß als Uranoxydul gefällt, dann nach dem Filtrieren das überschüssige Ammoniumsulfid durch Ansäuern und Kochen des Filtrats zerstört und vom abgeschiedenen Schwefel filtriert. Die nun farblose klare Lösung wurde in einer Platinschale eingeengt, mit kohlensaurem Natrium bis zur alkalischen Reaktion versetzt, darauf mit überschüssiger Calciumchloridlösung gefällt, filtriert und mit heißem Wasser vollständig ausgewaschen. Der Calciumfluorid- und -karbonat enthaltende Niederschlag wurde getrocknet, die Hauptmenge in einem Platintiegel gebracht, das Filter eingeäschert, die Asche der Hauptmasse hinzugefügt und geglüht. Durch das Glühen wurde das Calciumfluorid dichter und daher leichter filtrierbar. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit verdünnter Essigsäure im geringen Ueberschuß übergossen und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die trockne Masse wurde mit heißem Wasser digeriert, filtriert, gewaschen und getrocknet. Der aus Calciumfluorid bestehende Niederschlag wurde im Platintiegel schwach geglüht und danach gewogen. Nach den Versuchen von F. P. Treadwell und A. A. Koch[1]) braucht man mit dem Glühen nicht zu ängstlich zu sein, denn es ist nur wenig flüchtig. Zur Kontrolle wurde das Calciumfluorid nach dem Wägen mit möglichst wenig überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure sorgfältig

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chem. 43 (1904) S. 469. (Vgl. A. A. Koch. Inaug. Dissert. Basel 1904.)

abgeraucht, schwach geglüht und das Calciumsulfat gewogen. Da das Calciumfluorid in Wasser löslich ist, so ist seine Fällung als Calciumfluorid nicht ganz quantitativ. Nach A. A. Koch[1]) lösen 100 ccm Wasser von Wasserbadtemperatur 0,0016 g und 100 ccm $^3/_2$ n . Essigsäure 0,0111 g Calciumfluorid. In den angeführten Analysenresultaten wurden die Fehler durch Umrechnung aus diesen Zahlen korrigiert.

5. Analyse der Uranylammoniumsulfate.

Die abgewogene Substanzmenge wurde in Salzsäure gelöst, alles Uran durch Erwärmen mit Ammoniak und Schwefelammonium im geringen Ueberschuß ausgefällt, filtriert, ausgewaschen, und nach dem Glühen im Wasserstoffstrome als UO_2 bestimmt. Das Filtrat wurde mit HCl angesäuert und nach dem Kochen von abgeschiedenem Schwefel filtriert. Aus der nun klaren salzsauren Lösung wurde die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt und als Bariumsulfat bestimmt. Die Ammoniakanalyse geschah in einer besonders abgewogenen Substanzmenge.

In der Arbeit sind von einer großen Anzahl Analysen nur die den aus der Theorie berechneten Zahlen am nächsten liegenden Resultate angeführt.

---

[1]) A. A. Koch l. c.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium der Königl. Bergakademie zu Berlin in der Zeit von Michaelis 1904 bis Michaelis 1906 angefertigt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Stavenhagen, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, für das mir in so reichem Maße bewiesene Wohlwollen und die gütige Anteilnahme an der vorliegenden Untersuchung meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Alexander von Unruh, evangelischer Konfession, wurde am 16. November 1877 zu Berlin geboren. Nach dem Besuch des Dorotheenstädtischen Realgymnasiums meiner Vaterstadt, das ich Ostern 1898 mit dem Zeugnis der Reife verließ, studierte ich bis Michaelis 1903 an der Königlichen Universität und an der Königlichen Bergakademie zu Berlin Chemie, Physik, Mineralogie, Botanik, Zoologie und Philosophie. Alsdann genügte ich meiner einjährig-freiwilligen Militärdienstpflicht und begann Michaelis 1904 vorstehende Arbeit. Seit Februar 1907 bin ich als Chemiker bei der elektrochemischen Abteilung der Siemens & Halske A. G. beschäftigt.

Meine Lehrer waren die Herren Dozenten Dilthey, Finkener, E. Fischer, Gabriel, Harries, van t'Hoff, Holtermann, Stavenhagen, Warburg und von Wolff. Ich werde diesen Herren, die sich alle um meine Ausbildung das größte Verdienst erworben haben, stets zu größtem Dank verpflichtet sein.

Druck von Edmund Stein in Potsdam.